

石墨烯基氧还原催化剂在金属空气电池中的应用*

苗鹤** 薛业建 周旭峰 刘兆平**

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 动力锂离子电池工程实验室 宁波 315201)

摘要 随着金属空气电池技术的不断发展,氧还原催化剂成为限制其动力化的最主要瓶颈之一。近几年来,石墨烯基氧还原催化剂(GORRC)由于优异的氧还原催化活性而备受关注。本文结合石墨烯基氧还原催化剂的研究现状,将其分为三类:石墨烯作氧还原催化剂载体,氮掺杂石墨烯作为氧还原催化剂,以及氮掺杂石墨烯与其他催化剂形成的复合催化体系,并对这三种石墨烯基氧还原催化剂进行了详细的综述。石墨烯作为一种优良的催化剂载体,能够显著降低活性物质负载量,提高氧还原催化剂的催化活性和长期稳定性。氮掺杂石墨烯显示了优良的氧还原催化性能。氮掺杂石墨烯与其他催化剂复合后,由于两者之间的相互作用,可得到性能更为优异的氧还原催化剂。最后,本文还对石墨烯基氧还原催化剂及其在金属空气电池中的研究前景和发展方向进行了展望,指出了将来的研究重点。

关键词 石墨烯 金属空气电池 氧还原反应 催化剂

中图分类号: TM911. 41; O643. 36 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2015)07-0935-10

Graphene-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Metal Air Batteries*

Miao He** Xue Yejian Zhou Xufeng Liu Zhaoping**

(Advanced Li-ion Battery Engineering Lab, Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract In the past few years, the metal air batteries developed fast due to their remarkably high theoretical energy output. So far, the oxygen reduction reaction catalysts still have been the bottleneck for high power application of metal air batteries because of their sluggish kinetics. Recently, the graphene-based oxygen reduction reaction catalysts (GORRC) with high catalytic activity have been intensively reported. In this review, we focus on the recent progress and current situation of GORRC, and divide them into three categories, graphene as catalyst support, nitrogen doped graphene as the catalyst, and hybrids of nitrogen doped graphene and other catalysts as the catalyst. As an outstanding catalyst support, graphene can not only decrease the application amount of active components but also improve their catalytic activity and long-term stability. After doped by nitrogen, the graphene catalysts exhibit enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction. In addition, the excellent catalysts can be obtained as the nitrogen doped graphene and other type of catalysts are hybridized. The catalytic activity and long-term stability of the hybrids are even better than that of the commercial Pt/C catalyst. Furthermore, the remarks on the challenges and perspectives of research directions are proposed for further development of GORRC which can be used in the metal air batteries.

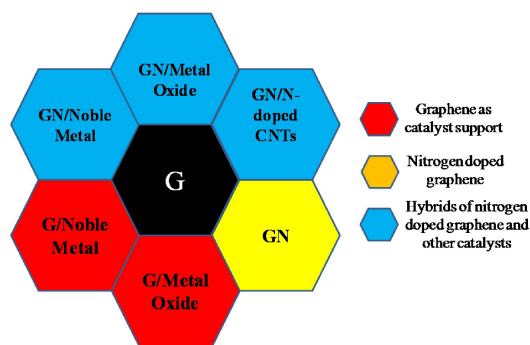
Key words graphene; metal air battery; oxygen reduction reaction; catalyst

收稿: 2014年12月, 收修改稿: 2015年3月, 网络出版: 2015年7月1日

* 国家自然科学基金项目(No. 21371176, 21103212)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21371176, 21103212).

** Corresponding author e-mail: miaohe@nimte.ac.cn; liuzp@nimte.ac.cn



schematic illustration of the classification of the graphene-based oxygen reduction reaction catalysts

Contents

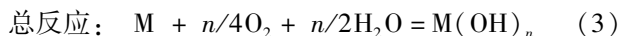
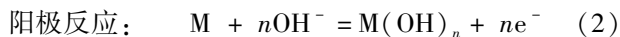
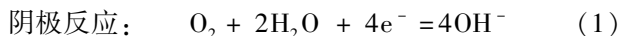
- 1 Introduction
- 2 Graphene as catalyst support
 - 2.1 Noble metal supported by graphene
 - 2.2 Transition metal oxide supported by graphene
- 3 N-doped graphene as catalyst
- 4 Hybrids of N-doped graphene and other catalysts
 - 4.1 Hybrids of N-doped graphene and noble metal
 - 4.2 Hybrids of N-doped graphene and transition metal oxide
 - 4.3 Hybrids of N-doped graphene and N-doped carbon nanotube
- 5 Conclusion and outlook

1 引言

能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,也是直接影响经济发展的一个重要因素。进入 21 世纪以来,传统的能源利用方式所带来的资源短缺、环境污染和温室效应等问题更为突出,因此传统的能源结构及其利用方式越来越难以适应人类生存发展的需要^[1]。在此背景下,各种各样的新型绿色能源得到了迅猛发展,近几年来,金属空气电池被科技界和产业界广泛关注^[2~11],产业化前景非常明朗。

作为一种新型的燃料电池,金属空气电池的阳极活泼金属(如 Mg、Al 与 Zn 等),放电时金属 M 被氧化成相应的金属离子 M^{n+} ; 电解液通常为碱性或中性介质,如 KOH 或 NaCl 水溶液;阴极活性物质为空气中的 O_2 ,放电时 O_2 被还原成 OH^- 。由于 O_2 可完全依靠电池外部供应,不需要储存在电池内部,因此金属空气电池的阴极材料实质为促使 O_2 还原的催化剂^[11]。金属空气电池所涉及的电化学反应

如 (1) ~ (3)。



由于金属空气电池的原材料丰富、性价比高、理论能量密度高,且完全无污染,因此,被称为是“面向 21 世纪的绿色能源”^[3,4]。图 1 列出了各种已商业化的或正在研发的化学电源的能量密度^[2]。可见,金属空气电池(如镁空气电池、铝空气电池与锂空气电池)的理论能量密度远远高于铅酸电池、镍氢电池和锂离子电池,并且接近能量密度最高的氢氧燃料电池和汽油。因此,金属空气电池被认为是汽车动力电源的最佳候选之一^[11]。

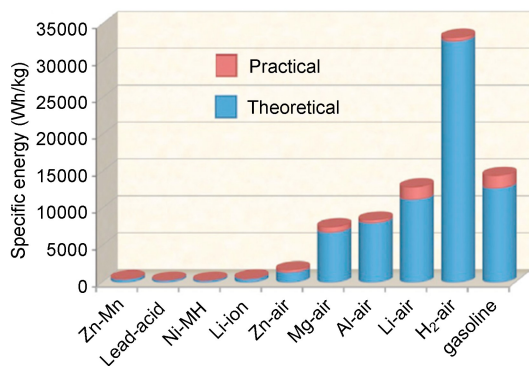


图 1 各种代表性化学电源与汽油的能量密度对比^[2]

Fig. 1 Comparison of the gravimetric energy density of some representative chemical batteries and gasoline^[2]

金属空气电池主要包含锂、镁、铝、锌空气电池等。考虑到锂空气电池的工作原理以及阴极催化剂的工作环境与其他几类金属空气电池存在较大差异,因此本文中所涉及的金属空气电池特指为镁、铝、锌空气电池,不包含锂空气电池。

锌空气电池的商业化应用已有多年,主要是应用于铁路信号、远距离通讯、航海、辅助听器与寻呼机等需要长时期、低速率放电的装置。以色列 Electric Fuel Ltd. 公司(EFL)开发的一种新型的锌空气电池,其能量密度可达 200 Wh/kg^[12]。基于此项技术,EFL 和美国通用电气(GE)共同开发了载重 20 吨的混合动力大巴,该大巴车可行驶 150 ~ 250 km^[11]。铝空气电池具有低成本、高比能量密度和高功率密度等优点,在水底动力系统、电信系统、后备动力电源和便携式电源等军事和民用方面具有广泛应用。2014 年,美国铝业 Alcoa 与以色列 Phinergy 公司合作开发了一款新型的铝空气电池。他们将该电池应用于改装的雪铁龙 C1 上,在蒙特

利尔一级方程式赛道上进行了试驾。结果表明,他们所研发的重量为 100 kg 的铝空气电池可以续航 1600 km^[13]。镁空气电池作为一种环境友好的高性能电源,采用中性盐或海水电解质,避免了腐蚀性碱液的潜在危害,有着优良的性价比。近年来,通过开发各种新型的镁合金阳极、阴极电催化剂和电解质添加剂以及优化阴极结构,镁空气电池的研究取得了突破性的进展,在移动电子设备电源、自主式潜航器电源、海洋水下仪器电源和备用电源等方面,具有非常广阔的应用前景。最近,韩国科技研究院能源研究中心研发出一款新型的镁空气动力电池,能使电动汽车在一块完整电池的驱动下,行驶距离达 800 km,完成了全球首次镁空气电池汽车的路面测试。

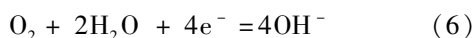
可见,金属空气电池作为小型、低功率应急电源的技术已经相对成熟,目前的研发热点是开发动力型金属空气电池。近几年来,金属空气电池动力化的研究进展非常迅猛,然而若要开发满足商业化要求和高功率密度的动力电池还需大量的科研投入。

目前,限制金属空气电池动力化的最主要因素之一是尚未开发出高性能、低成本和满足商用要求的氧还原催化剂。金属空气电池的阴极活性物质氧的还原是一个复杂的四电子或两电子反应过程,详见反应(4)~(11)^[3]。

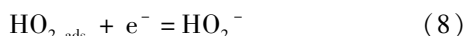
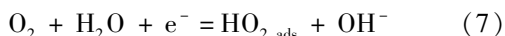
四电子反应过程为:



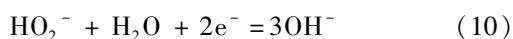
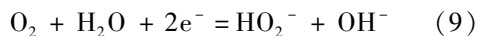
总反应:



两电子反应过程为:



总反应:



在金属空气电池的工况条件下,无论是两电子还是四电子反应的电子转移速率均比阳极的电化学反应(式(2))低几个数量级。因此,氧还原反应过程是影响电池动力学性能的重要因素。为了降低氧还原反应的电化学极化与生产成本,寻求高性价比的氧还原反应催化剂成为金属空气电池研究的热点之一。迄今为止,已报道的氧还原反应催化剂主要

有贵金属及其合金^[14~19]、过渡金属氧化物^[20~24]、过渡金属氮化物^[25~26]、金属大环化合物^[27~30]与新型碳材料^[31~36]等。

随着石墨烯的发现及其应用研究的不断深入^[37~39],石墨烯或掺杂后的石墨烯被逐渐应用于氧还原催化剂中,并体现出卓越的催化性能。本文将这种氧还原催化剂命名为“石墨烯基氧还原催化剂”。图2统计了近年在石墨烯基氧还原催化剂领域发表的论文情况。其中,检索的数据库为“Web of ScienceTM核心合集”,检索条件为“标题中含有 graphene 与 oxygen reduction”,检索范围为“2008年1月1日至2014年11月12日”。可见,该领域所发表的论文近几年来呈现急剧增加的趋势,这表明该领域研究得到科研工作者越来越多的密切关注。因此,有必要对其研究工作进行综述,以便更清晰的理解该领域的研究进展情况以及将来的发展趋势。目前石墨烯基氧还原催化剂包括如下几种:1) 石墨烯作催化剂载体;2) 对石墨烯进行掺杂,作为催化剂(绝大多数为氮掺杂);3) 将掺杂石墨烯与其他催化剂进行复合,制得氧还原性能更优异的催化剂。

以上三类催化剂均可在碱性或中性环境中工作,因此均可用作金属空气电池中的阴极氧还原催化剂。本文将就列出的三种石墨烯基氧还原催化剂的研究进展进行详细综述,以评述该体系催化剂在金属空气电池中的潜在应用前景。

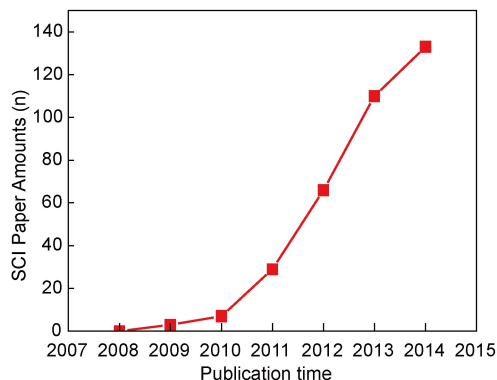


图2 自 2008~2014 年在石墨烯基氧还原催化剂研究领域发表的 SCI 论文情况

Fig. 2 Papers indexed by SCI in the area of graphene based oxygen reduction reaction catalyst published from 2008 to 2014

2 作为催化剂载体的石墨烯

氧还原催化剂的活性除了与催化剂自身属性有关外,还和它们的比表面积、孔隙率等因素有关。为

此,要得到高效催化剂,需要开发纳米结构、超高比表面积的催化剂。为使催化剂活性物质在工作条件下仍能够保持其纳米结构的形态,目前常用的办法就是在合适载体上充分分散这些催化剂活性物质。可见,催化剂载体是影响催化剂性能的关键因素之一。作为氧还原反应催化剂的载体需具备以下几个基本条件^[40]:1)较好的电导性;2)较大的比表面积;3)对电池中的电解质具有优良的抗腐蚀能力;4)具有合适的结构以提高电极催化层中三维立体结构的稳定性。目前,氧还原催化剂载体的研究主要集中在高比表面的碳材料上^[41],如炭黑^[42]、碳纳米管^[43]、碳纳米纤维^[44]、介孔碳^[45]和石墨烯^[46~49]等。石墨烯本身具有一定的氧还原催化活性^[50],加之其特殊的二维结构、超大的比表面积、超高的电导率和超强的耐腐蚀性能,因此被应用为氧还原催化剂载体具有明显的优势和光明的前景。

2.1 石墨烯负载贵金属催化剂

贵金属(如 Pt、Pd 与 Ag 等)是迄今为止所发现的活性最高的氧还原催化剂之一^[2,3]。然而,贵金属催化剂较为突出的缺点是价格昂贵、资源短缺、在电解液中易团聚和腐蚀。将纳米结构的贵金属催化剂分散在比表面积大、耐腐蚀性强的二维石墨烯载体上,能够显著降低催化剂的使用量,有效阻止其团聚和腐蚀,同时由于石墨烯和贵金属之间的强相互作用和石墨烯本身的特性,使得贵金属/石墨烯氧还原催化剂呈现出更为优异的特性。

魏子栋等^[51]采用直接化学还原法,以金属钠为还原剂,四氯乙烯为碳源,在石蜡油中直接制得石墨烯(G),然后将 Pt 纳米粒子负载在石墨烯基体上,得到 Pt/G 复合催化剂,并对其氧还原催化性能进行了研究。结果表明,所制备的 Pt/G 复合催化剂具有较好的分散性,平均粒径为 3.1 nm,氧还原起始电位比商业 JM-Pt/C 催化剂正移 24 mV,交换电流密度达到 $1 \times 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,是商业 JM-Pt/C 催化剂的 2.5 倍。Wang 等^[52]采用甲酸法将 Pt 与 PtPd 纳米棒负载在石墨烯上,由于石墨烯载体与 Pt、PtPd 之间存在较强的相互作用,其催化活性大幅度提高,可达商用 Pt/C 催化剂的 6 倍以上。Li 等^[53]将石墨烯和活性炭充分混合,然后将 Pt 纳米颗粒负载在所制得的石墨烯与活性炭复合载体上。结果表明,采用该复合载体的 Pt 催化剂的寿命得以大幅度改善,在 20 000 个加速循环后,其电催化活性仍可保持为 95% 以上,远远高于商用 Pt/C 催化剂。作者将其寿命改善的原因归功于石墨烯的特殊二维结构阻止电

解液对 Pt 纳米颗粒的侵蚀。Chen 等^[46]通过 PdCl_4^{2-} 和氧化石墨烯之间的氧化还原反应,在石墨烯表面成功负载了单分散的钯纳米颗粒,与商用 Pd/C 催化剂相比,其电催化活性和稳定性得到明显提高。Yang 等^[54]采用两步还原法,在石墨烯表面负载了尺寸可控、分散度高的钯纳米颗粒,其催化活性和稳定性均远远优于 Pd/C 催化剂。Kim 等^[55]在石墨烯表面均匀负载上含量为 60%、尺寸小于 10 nm 的 Ag 颗粒。氧还原催化性能测试结果表明,该催化剂显示了四电子反应路径,其氧还原催化活性远高于商用的 Ag/C 催化剂。张全生等^[56]在 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中超声剥离氧化石墨,制备出稳定的氧化石墨烯分散液,并在其中添加 AgNO_3 溶液。然后采用电泳沉积法将 Ag 均匀地沉积在氧化石墨烯片层中。在碱性环境中进行氧还原测试的结果表明,该复合催化剂的氧还原起始电位较玻碳电极正移 228 mV,还原电流密度可达 $7.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,计算氧还原反应的电子转移数为 3.3。

2.2 石墨烯负载过渡金属氧化物催化剂

由于过渡金属氧化物催化剂(如 Mn_xO_y ^[57~63]、 Co_3O_4 ^[64,65]、 Fe_xO_y ^[66,67]、 NiCo_2O_4 ^[68,69]与 CoMn_2O_4 ^[70]等)的氧还原催化活性较高、价格低廉、资源丰富和易于合成等一系列优点,而广受关注。然而,过渡金属氧化物的电导率较低,加之其纳米颗粒团聚严重、难于分散,这成为制约其广泛应用的主要障碍之一。最近的研究结果表明,将纳米过渡金属氧化物催化剂均匀负载在石墨烯上,能够显著改善其电催化活性,有效抑制其在电催化过程中的团聚,提高长期稳定性。

Kim 等^[62]开发了一种简单的化学液相法,并通过离子液体还原氧化石墨烯,能够将 Mn_3O_4 均匀的负载于石墨烯表面。氧还原研究表明,该体系催化剂的活性与催化机制可由 Mn_3O_4 的负载量进行调控,当 Mn_3O_4 的负载量小于 19.2% 时,该体系催化剂显示了与商用 Pt/C 催化剂相同的四电子反应路径,当 Mn_3O_4 的负载量大于 52.5% 时,则显示了传统 MnO_2 的两电子反应路径。此外,作者将上述石墨烯负载 Mn_3O_4 的催化剂应用于锌空气电池,所开发电池的最高功率密度可达 $120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,高于应用传统催化剂的锌空气电池。Dong 等^[63]在制备石墨烯纳米层的过程中,同位负载了 MnO_2 纳米棒。研究发现,采用这种工艺制备的石墨烯负载 MnO_2 催化剂显示了优越的氧还原催化活性。该体系催化剂的性能不仅与 MnO_2 纳米颗粒的尺寸和形

貌有关,还和 MnO_2 与石墨烯的相互作用密切相关。他们认为,该体系催化剂有望成为金属空气电池氧还原催化剂的重要候选材料。

Kim 等^[64]采用一种简易的水热法,并结合后续热处理的方式,将 Co_3O_4 负载在石墨烯表面(其形貌特征见图 3a)。氧还原性能研究结果表明,该体系催化剂显示了较正的半波电位和较高的极限电流密度。值得注意的是,与商用 Pt/C 催化剂相比,该体系催化剂的稳定性得以大幅度提高。Sun 等^[65]通过液相自组装的方式成功将 Co/CoO 纳米核壳颗粒沉积在石墨烯表面。研究发现,该体系催化剂的催化活性与 Co/CoO 纳米颗粒的结构以及 Co/CoO 和石墨烯的相互作用有关。当 Co/CoO 纳米核壳结构中核与壳的尺寸分别为 8 与 1 nm 时,该体系催化剂的催化活性和稳定性均高于商用的 Pt/C 催化剂。为进一步改善石墨烯负载 Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-G}$) 的电催化活性,Chen 等^[68]在石墨烯表面均匀沉积了大孔的二维 NiCo_2O_4 纳米片(其形貌特征见图 3b)。与 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-G}$ 催化剂相比,上述含有均匀分布大孔的、Ni 掺杂的催化剂具有更低的活化能和更高的极限电流密度,这与电导率的提高和催化活性位置的增加有关。此外,他们认为这种价格低廉、性能优异的催化

剂非常适用于金属空气电池中。Cui 等^[66]采用溶剂热法将 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒均匀的负载在石墨烯片层的两面,制得铁氧化物与石墨烯复合氧还原催化剂。研究表明,该体系催化剂具有优异的氧还原催化活性和稳定性,其起始电位可达到 -0.18 V ,相应的电流密度可达 $3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,计算得到的氧还原电子转移个数为 3.93,性能接近商用 Pt/C 催化剂的性能,显示了良好的应用前景。

3 直接作为催化剂的氮掺杂石墨烯

最近几年,氮掺杂石墨烯(GN)作为一种优良的氧还原催化剂备受关注。氮掺杂石墨烯和未经掺杂的石墨烯在物理化学性能上有很大区别,由于掺入的氮原子会影响相邻碳原子的自旋密度和电子云分布,诱导其产生“活性中心”,这些“活性中心”可以直接参与氧还原催化反应^[71]。有研究指出,氮掺杂石墨烯表面的氮具有三种化学形态^[72],即嘧啶型、吡咯型和石墨型,详见图 4 所示。嘧啶型氮是指连接在两个碳原子上的氮原子,对应的 XPS 结合能为 $402\sim 405\text{ eV}$ 。该 N 原子除一个提供给共轭 π 键体系的电子外,还有一对孤对电子,在氧还原过程中能吸附 O_2 分子及其中间体,从而提高催化剂的氧还原催化效率。因此,在氮掺杂石墨烯中,嘧啶型氮原子越多,对催化剂催化活性的提高越有利。吡咯型氮是指带有两个 p 电子,并与 π 键体系共轭的氮原子,对应的 XPS 结合能为 400.5 eV 。石墨型氮是指与三个 C 原子相连的氮,对应的 XPS 结合能为 398.6 eV 。也有报道^[73]指出,氮掺杂石墨烯中含石墨型氮越多,其氧还原催化活性就越好。目前,对石墨烯进行 N 掺杂的方法主要有化学气相沉积法(CVD)^[74, 75]、氮气等离子体处理法^[76, 77]、电弧放电法^[78, 79]、爆炸法^[80]、高温热处理法^[81-83]和水热法^[84, 85]等。上述工艺制备的氮掺杂石墨烯在氧还原催化活性、稳定性方面均较商用的 Pt/C 催化剂有一定的优势。

Ruoff 等^[86]采用高温热处理法制得氮掺杂石墨烯,并系统研究了氮掺杂石墨烯的氧还原催化活性与氮原子化学形态的关系。结果表明,氮原子化合键的种类对氮掺杂石墨烯的氧还原选择性和催化活性有显著影响,其中石墨型氮决定了氧还原过程中的极限电流密度,而嘧啶型氮决定了氧还原过程中的起始电位,另外氮含量并非影响氮掺杂石墨烯催化活性的最重要因素。Sun 等^[87]将石墨烯在氨气气氛下进行高温热处理,并系统研究了热处理温度

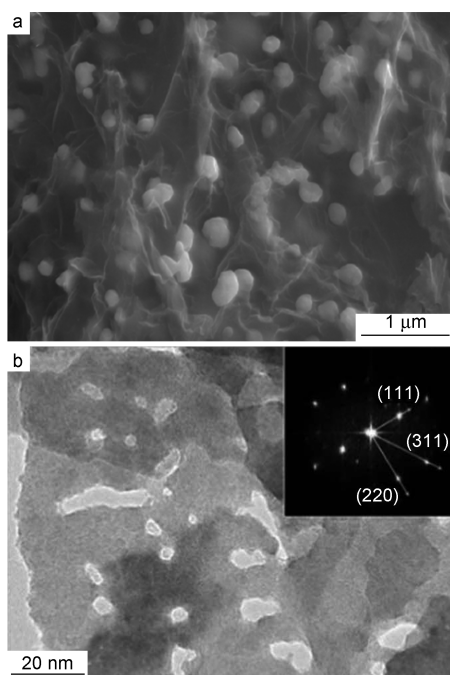


图 3 石墨烯负载 Co_3O_4 纳米颗粒(a)^[64]与 NiCo_2O_4 纳米片的形貌特征(b)^[68]

Fig. 3 Microstructures of the Co_3O_4 nano-particles and NiCo_2O_4 nano-plates supported on the graphene^[64, 68]

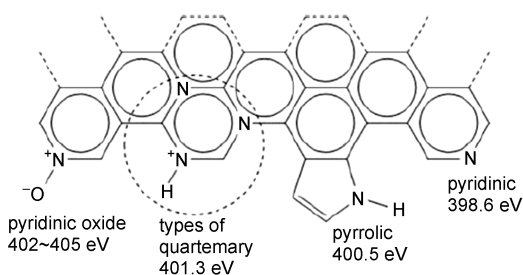


图4 氮掺杂石墨烯中氮的类型以及对应的 XPS 结合能^[72]

Fig. 4 Types of nitrogen species that can be incorporated into graphitic carbon and the XPS binding energies for each type^[72]

对所制备的氮掺杂石墨烯的氧还原性能的影响。研究指出,在 900 °C 制得的氮掺杂石墨烯具有最佳的氧还原催化活性,其起始电位和半波电位均高于商用的 Pt/C 催化剂,且 ORR 反应遵循四电子反应路径。与 Ruoff 等^[86]的研究结果较为相似的是, Sun 等也认为石墨型氮在氧还原催化反应中起主要作用。Dai 等^[74]通过气相沉积法得到氮掺杂石墨烯,对其氧还原性能的研究结果表明,与传统的贵金属催化剂 Pt/C 相比,氮掺杂石墨烯显示了更为优异的氧还原催化活性和稳定性(图 5),且 ORR 反应按“准四电子”反应路径进行。Chen 等^[81]将氧化石墨烯(GO)置于氨气与氩气混合气氛中,升温至 900 °C,热处理 1 h,成功制得氮掺杂石墨烯(GN)。将所制得的 GN 应用于锌空气电池上进行电化学性能测试的研究结果表明,以 GN 为阴极氧还原催化剂的锌空气电池的性能优于以传统贵金属 Pt/C 为催化剂的锌空气电池(图 5)。Lin 等^[88]将氧化石墨烯(GO)与三聚氰胺充分混合,并在惰性气氛下加热至 400 ~ 1000 °C,成功制得 GN。对所制备的 GN 进行氧还原性能测试的结果表明,采用该方法制得的 GN 与 Pt/C 电极相比具有更高的稳定性能。除了对石墨烯进行氮掺杂外,也有研究对石墨烯进行了氮、硼共掺,并考察了共掺后石墨烯的氧还原催化活性。Tour 等^[89]通过水热法制备了石墨烯量子点,以氨气和硼酸分别作为氮源和硼源,通过高温热处理工艺,得到氮、硼共掺的石墨烯量子点。进一步研究结果表明,该石墨烯量子点具有优异的电导率和氧还原催化活性,其起始电位和极限电流密度均超过商用 Pt/C 催化剂。Liu 等^[90]将氧化石墨烯与 NH_4HCO_3 充分混合后,置于高压反应釜中,在超低温(150 °C)下成功制得氮掺杂量高达 12.75% 的 NG 材料。该法制得的 GN 具有较多的活性中心,且工艺可放大,

是一种理想的制备 GN 的方法。

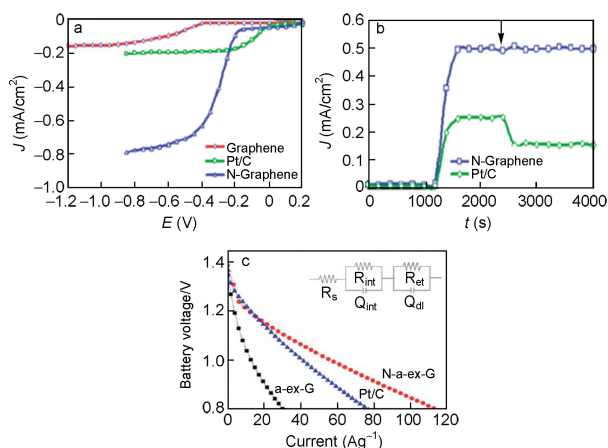


图5 氮掺杂石墨烯的氧还原催化性能(a)^[74]、长期稳定性能(b)^[74]以及以氮掺杂石墨烯为氧还原催化剂的锌空气电池 I-V 曲线(c)^[81]

Fig. 5 Oxygen reduction catalytic properties and long term stability of the nitrogen doped graphene^[74] and the I-V curves of the zinc air batteries using nitrogen doped graphene as oxygen reduction catalyst^[81]

有关氮掺杂石墨烯对氧还原反应的催化机制尚存一定的争议,但是氮掺杂石墨烯毫无疑问显示了优异的氧还原催化性能,有望替代贵金属 Pt/C 催化剂,应用于金属空气电池中。

4 氮掺杂石墨烯复合催化剂

氮掺杂石墨烯不仅显示了良好的氧还原催化活性,而且由于其高比表面积和高电导率的特征还可应用为催化剂载体。最近,有研究者将氮掺杂石墨烯和其他类型的氧还原催化剂进行复合,得到性能更为优异的复合氧还原催化剂。从目前的报道来看,贵金属及其合金^[91~94]、过渡金属氧化物^[95~104]和纳米碳管^[105~109]等均可与氮掺杂石墨烯进行复合,进而制得具有潜在应用前景的氧还原催化剂。

4.1 氮掺杂石墨烯与贵金属复合催化剂

贵金属催化剂具有最高的氧还原催化活性,若不考虑成本和储量的因素,其最大的问题在于长期稳定性较差。近期的研究结果表明,将贵金属催化剂与氮掺杂石墨烯进行复合,可制得催化活性更高,稳定性更好的氧还原催化剂。Liu 等^[91]采用微波加热法合成了氮掺杂石墨烯,将 Pt 纳米颗粒均匀分散在所合成的氮掺杂石墨烯表面。与石墨烯负载的 Pt 催化剂相比,氮掺杂石墨烯与 Pt 纳米颗粒复合催化剂显示了更好的氧还原催化活性和长期稳定性,

这与 Qiu 等^[92] 的报道基本相似。Wagberg 等^[94] 采用密度泛函理论研究了纳米 PtNi 合金颗粒与氮掺杂石墨烯复合催化剂的氧还原催化活性。结果表明,该复合体系催化剂的电子转移速率和氧还原过电位均优于其中的单独组分。尤其需要指出的是,由于纳米 PtNi 合金颗粒与氮掺杂石墨烯的强相互作用,该复合催化剂的长期稳定性得到大幅度提高。Kurungot 等^[93] 采用一种简单的乳液合成工艺,制得以氮掺杂石墨烯为壳,纳米 Au 为核的核壳催化剂。与 Wagberg 等^[94] 的报道较为一致的是,该复合催化剂相对于其单一组分,即纳米 Au 和氮掺杂石墨烯,均显示了较高的电导率和较低的氧还原过电位。

4.2 氮掺杂石墨烯与过渡金属氧化物复合催化剂

与贵金属催化剂有所不同,过渡金属氧化物催化剂在碱液中具有较高的长期稳定性,然而其氧还原催化活性尚需进一步提高。研究发现,将过渡金属氧化物催化剂(如 Co_xO_y 与 Mn_xO_y) 与氮掺杂石墨烯进行复合后,其氧还原催化活性可接近商用 Pt/C 催化剂,而其长期稳定性则远高于 Pt/C。Dai 等^[95] 采用水热法合成了氮掺杂石墨烯与 Co_3O_4 复合催化剂($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$)。该复合催化剂的形貌特征为, Co_3O_4 呈现直径为 10 nm 的微球形,均匀负载在石墨烯表面(图 6)。氧还原催化活性的研究表明,该复合催化剂的催化活性接近商用 Pt/C 催化剂,而长期稳定性则远远高于 Pt/C,详见图 6。他们将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$ 复合催化剂的性能改善机制归功于 Co_3O_4 纳米颗粒与氮掺杂石墨烯的强化学耦合作用。为进一步提高氮掺杂石墨烯与钴氧化物复合催化剂的性能,他们在上述工作基础上,又开发出 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ 复合催化剂^[96]。该复合催化剂的氧还原催化活性和长期稳定性均超过了商用 Pt/C 催化剂和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$ 复合催化剂。这是由于 Mn 替代 Co 可显著增加上述复合催化剂的活性位置。Qiao 等^[101] 将不同形貌的 MnO_2 (球形、立方体和椭球形) 与氮掺杂石墨烯进行了原位复合。研究表明,该复合催化剂的氧还原催化活性与 MnO_2 形貌有关。其中,椭球形 MnO_2 与氮掺杂石墨烯复合催化剂显示了最高的氧还原催化活性和长期稳定性,其起始电位为 -0.13 V ,在 -0.6 V 所对应的极限电流密度为 $11.69\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。他们通过一种简易的电沉积方法将自组装 3D 结构的 Mn_3O_4 纳米片与氮掺杂石墨烯进行了复合。研究表明,所合成的复合催化剂($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GN}$) 展示了四电子的反应路径,其氧还原催化活性远高于其中的各个单一组分,即

化学进展, 2015, 27(7): 935 ~ 944

Mn_3O_4 纳米片与氮掺杂石墨烯^[102]。他们认为, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GN}$ 复合催化剂的性能改善原因在于两方面:1) 高比表面积的 Mn_3O_4 纳米片可提供充分的缺陷进行氧的吸附;2) Mn_3O_4 与氮掺杂石墨烯之间的强相互作用可保证快速的电子转移。

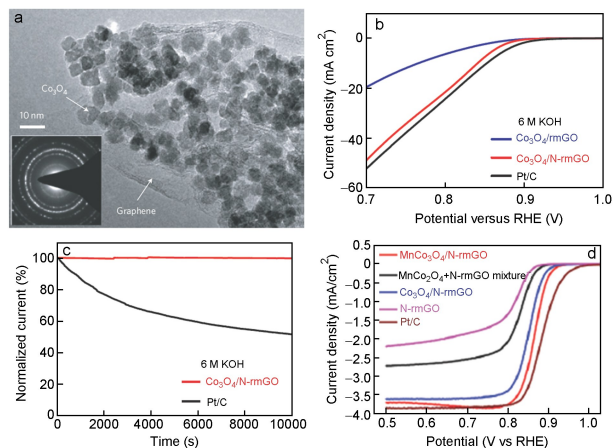


图 6 氮掺杂石墨烯与 Co 氧化物复合催化剂的形貌特征与氧还原催化性能^[95, 96]: (a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$ 的形貌特征、(b) 氧还原催化活性与 (c) 长期稳定性; (d) $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{GN}$ 复合催化剂的氧还原催化活性

Fig. 6 Microstructures and oxygen reduction catalytic properties of the hybrids of nitrogen doped graphene and Co oxides^[95, 96]: (a) microstructures; (b) oxygen RHE reaction catalytic properties; (c) long term stability of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$; (d) oxygen reduction reaction catalytic properties of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GN}$ hybrids

4.3 氮掺杂石墨烯与氮掺杂碳纳米管复合催化剂

与氮掺杂石墨烯相似,氮掺杂碳纳米管具有较大的比表面积、较高的电导率和优良的氧还原催化活性^[110]。将氮掺杂石墨烯和氮掺杂碳纳米管进行原位复合,进一步提高了氮掺杂石墨烯的氧还原催化性能。Woo 等^[106] 采用高温热处理法制备自组装氮掺杂石墨烯与碳纳米管复合催化剂(NGCA)。氧还原催化性能的研究结果表明,在该体系的复合催化剂中,氮掺杂碳纳米管不仅可作为电子高速传导的通道,而且还可以有效防止石墨烯的重新堆叠,大幅度提高 NGCA 复合催化剂的比表面积和电导率。由于上述效应,NGCA 复合催化剂显示了四电子反应路径,且其在 0.75 V 的电催化活性可达到氮掺杂石墨烯(GN)的 6 倍。Wei 等^[107] 采用化学气相沉积法一步制得氮掺杂石墨烯与碳纳米管复合催化剂(NGSH)。在该报道中,石墨烯和碳纳米管同步生长,最终形成了三维的空间结构,因此其比表面积可

达 $812.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 电导率可达 $53.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。尽管 NGSH 复合催化剂中氮含量仅为 0.53%, 但其氧化还原催化性能已接近商用 Pt/C 催化剂, 而其长期稳定性则远高于 Pt/C 催化剂。Chen 等^[109] 采用一种简单的方法将石墨烯和碳纳米管进行复合, 再通过高温热处理法制得氮、硫共掺的石墨烯与碳纳米管复合催化剂(GC-NLS)。他们对所制得的 GC-NLS 复合催化剂进行了氧化还原催化性能的研究, 发现其起始电位和长期稳定性均明显高于 GC-NLS 中的单一组元(即氮、硫共掺的石墨烯和纳米碳管)。

可见, 氮掺杂石墨烯复合催化剂的氧化还原催化活性与长期稳定性均明显高于其中某一单独组元。有报道的氮掺杂石墨烯复合催化剂的性能已经达到甚至超过商用 Pt/C 催化剂。因此, 氮掺杂石墨烯复合催化剂将会成为氧化还原催化领域的研究热点。

5 前景与展望

作为一种新型的燃料电池技术, 金属空气电池显示了较高的能量密度和良好的应用前景。然而, 若要实现金属空气电池的动力化, 尚有大量的科学技术问题亟需解决。其中, 开发高性价比的氧化还原催化剂最为关键。最近几年, 随着石墨烯应用研究的开展, 人们发现石墨烯可作为优良的氧化还原催化剂载体, 而经过掺杂后的石墨烯可直接应用为氧化还原催化剂, 并显示出优异的氧化还原催化活性。因此, 石墨烯基氧化还原催化剂已成为该领域的研究热点, 并得到越来越多的科研工作者的关注。根据石墨烯基氧化还原催化剂中的研发进展和现状, 本文将将其分成三类, 即石墨烯应用为氧化还原催化剂载体, 掺杂石墨烯直接应用为氧化还原催化剂, 掺杂石墨烯与其他类型催化剂形成复合氧化还原催化剂。通过本文可以得到如下结论。

1) 由于石墨烯具有特殊的二维结构, 超高比表面积和耐腐蚀性, 将其应用为贵金属催化剂或过渡金属氧化物催化剂的载体, 不仅能提高其氧化还原催化活性, 还可以有效抑制催化剂活性物质的团聚和溶出, 大幅度改善其长期稳定性。

2) 经过氮掺杂的石墨烯产生了大量氧化还原催化反应的“活性中心”, 因此具有良好的氧化还原催化活性和长期稳定性。但是, 氮掺杂石墨烯的氧化还原催化机理尚存在一定的争议, 仍需进一步研究。

3) 将氮掺杂石墨烯与其他催化剂进行复合, 可得到性能更为优异的氧化还原催化剂。该复合催化剂的催化活性远高于其中的单一组元, 这归结于氮掺

杂石墨烯与其他类型催化剂之间的强相互作用。

尽管在石墨烯基氧化还原催化剂的领域已经开展了很多研究工作, 并显示了较好的前景。然而, 该领域的研究尚处于早期阶段, 若要实现石墨烯基氧化还原催化剂在动力化金属空气电池中的成功应用, 尚需开展大量的、深入的科研工作。作者认为将来的工作重点可概括为如下几方面。

1) 机理研究与探索 进一步研究和探索氮掺杂石墨烯的氧化还原催化机理以及石墨烯/氮掺杂石墨烯与其他类型氧化还原催化剂的相互作用机理, 有助于深刻认识该体系催化剂的氧化还原催化行为, 进而指导催化剂的设计。

2) 材料设计与制备 对石墨烯基氧化还原催化剂的结构、形貌、成分和制备工艺进行详细的调控和优化, 有助于得到性价比更高的氧化还原催化剂。

3) 规模化制备技术 目前石墨烯基氧化还原催化剂的研究尚处于实验室阶段, 若保证在规模化和批量化制备阶段仍保持工艺和性能的可重复性和稳定性, 尚需开展大量工作进行技术和工艺的开发。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451: 652.
- [2] Cheng F, Chen J. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41: 2172.
- [3] Wang Z L, Xu D, Xu J J, Zhang X B. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43: 7746.
- [4] Rahman M A, Wang X, Wen C. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160: A1759.
- [5] Li Y, Dai H. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43: 5257.
- [6] Kim H, Jeong G, Kim Y U, Kim J H, Park C M, Sohn H J. *Chem. Soc. Rev.*, DOI: 10.1039/c3cs60177c.
- [7] Neburchilov V, Wang H, Martin J J, Qu W. *J. Power Sources*, 2010, 195: 1271.
- [8] Kraysberg A, Ein-Eli Y. *Nano Energy*, 2013, 2: 468.
- [9] Egan D R, León C P, Wood R J K, Jones R L, Stokes K R, Walsh F C. *J. Power Sources*, 2013, 236: 293.
- [10] Pei P, Wang K, Ma Z. *Applied Energy*, 2014, 128: 315.
- [11] 唐有根(Tang Y G). *功能材料(J. Functional Materials)*, 2012, 9: 21.
- [12] Goldstein J, Brown I, Koretz B. *J. Power Sources*, 1999, 80: 171.
- [13] 陈天殷(Chen T Y). *汽车电器(Auto Electric Parts)*, 2014, 12: 4.
- [14] Lim B, Jiang M, Camargo P H C, Cho E C, Tao J, Lu X, Zhu Y, Xia Y N. *Science*, 2009, 324: 1302.
- [15] Bing Y H, Liu H S, Zhang L, Ghosh D, Zhang J J. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 2184.
- [16] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, Wang G, Ross P N, Lucas C A, Markovic N M. *Science*, 2007, 315: 493.

- [17] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, Mayrhofer K J J, Lucas C A, Wang G, Ross P N, Markovic N M. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 241.
- [18] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, Johansson T P, Hansen H A, Jaramillo T F, Rossmeisl J, Chorkendorff I, Nørskov J K. *Nat. Chem.*, 2009, 1: 552.
- [19] Wu J, Yang H. *Accounts Chem. Res.*, 2013, 46(8): 1848.
- [20] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, Nakanishi H, Goodenough J B, Yang S H. *Nat. Chem.*, 2011, 3: 546.
- [21] Li Y G, Hasin P, Wu Y Y. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1926.
- [22] Goodenough J B, Manoharan R, Paranthaman M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 2076.
- [23] Morozan A, Josselme B, Palacin S. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 1238.
- [24] Esswein A J, McMurdo M J, Ross P N, Bell A T, Tilley T D. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 15068.
- [25] Zhong H, Zhang H, Liu G, Liang Y, Hu J, Yi B. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8: 707.
- [26] Chen J, Takanabe K, Ohnishi R, Lu D L, Okada S, Hatasawa H, Morioka H, Antonietti M, Kubota J, Domen K. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 7492.
- [27] Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang L, Zhang J. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 3167.
- [28] Jaouen F, Proietti E, Lefevre M, Chenitz R, Dodelet J P, Wu G, Chung H T, Johnston C M, Zelanay P. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 114.
- [29] Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, Liu H S, Marques A L B, Marques E P, Wang H J, Zhang J J. *Electrochim. Acta*, 2008, 53: 4937.
- [30] Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, Dodelet J P. *Science*, 2009, 32: 471.
- [31] McCreery R L. *Chem. Rev.*, 2008, 108: 2646.
- [32] Gong K P, Du F, Xia Z H, Durstock M, Dai L M. *Science*, 2009, 323: 760.
- [33] Zhang W M, Sherrell P, Minett A I, Razal J M, Chen J. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3: 1286.
- [34] Xie X, Pasta M, Hu L B, Yang Y, McDonough J, Cha J, Criddle C S, Cui Y. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 1293.
- [35] Yang W, Fellingner T P, Antonietti M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 206.
- [36] Yoo E, Zhou H. *ACS Nano*, 2011, 5: 3020.
- [37] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 183.
- [38] Tung V C, Allen M J, Yang Y, Kaner R B. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4: 25.
- [39] Wu J, Pisula W, Mullen K. *Chem. Rev.*, 2007, 107: 718.
- [40] 杨苏东 (Yang S D), 南京航空航天大学博士学位论文 (Doctoral Dissertation of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics), 2012.
- [41] Tang S, Sun G, Qi J, Sun S, Guo J, Xin Q, Geir M H. *Chin. J. Catal.*, 2010, 31: 12.
- [42] Liu Y, Wang L, Wang G, Deng C, Wu B, Gao Y. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 21417.
- [43] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, Zhou W J, Han H M, Wei Z B, Sun G Q, Xin Q. *Carbon*, 2002, 40: 791.
- [44] Guo J S, Sun G Q, Wang Q, Wang G X, Zhou Z H, Tang S H, Jiang L H, Zhou B, Xin Q. *Carbon*, 2006, 44: 152.
- [45] Joo S H, Choi S J, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2001, 412: 169.
- [46] Chen X M, Wu G H, Chen J M, Chen X, Xie Z, Wang X. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 3693.
- [47] 钟轶良 (Zhong Y L), 莫再勇 (Mo Z Y), 杨莉君 (Yang L J), 廖世军 (Liao S J). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2013, 55: 717.
- [48] 傅强 (Fu Q), 包信和 (Bao X H). *科学通报 (Chinese Sci. Bull.)*, 2009, 54: 2657.
- [49] 李志扬 (Li Z Y), 王小美 (Wang X M), 倪红军 (Ni H J), 葛禹锡 (Ge Y X), 朱昱 (Zhu Y). *现代化工 (Modern Chemical Industry)*, 2013, 33: 46.
- [50] Bikkarolla S K, Cumpson P, Joseph P, Papakonstantinou P. *Faraday Discuss.*, 2014, 173: 415.
- [51] 李云霞 (Li Y X), 魏子栋 (Wei Z D), 赵巧玲 (Zhao Q L), 丁炜 (Ding W), 张骞 (Zhang Q), 陈四国 (Chen S G). *物理化学学报 (Acta Phys. Chim. Sin.)*, 2011, 27: 858.
- [52] Chen H S, Liang Y T, Chen T Y, Tseng Y C, Liu C W, Chung S R, Hsieh C T, Lee C E, Wang K W. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 11165.
- [53] Li Y, Li Y, Zhu E, McLouth T, Chiu C Y, Huang X, Huang Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 12326.
- [54] Yang J, Tian C, Wang L, Fu H. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 3384.
- [55] Lim E J, Choi S M, Seo M H, Kim Y, Lee S, Kim W B. *Electrochem. Commun.*, 2013, 28: 100.
- [56] 夏骥 (Xia J), 张全生 (Zhang Q S), 郭东莉 (Guo D L), 李硕 (Li S), 闫凡奇 (Yan F Q). *无机化学学报 (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2014, 30: 1305.
- [57] 靳琪 (Jin Q), 裴龙凯 (Pei L K), 胡宇翔 (Hu Y X), 杜婧 (Du J), 韩晓鹏 (Han X P), 程方益 (Cheng F Y), 陈军 (Chen J). *化学学报 (Acta Chimica Sinica)*, 2014, 72: 920.
- [58] Sun M, Liu H, Liu Y, Qu J, Li J. *Nanoscale*, 2015, 7: 1250.
- [59] Kim B S, Cho J P, Kon S, Lee J, Lee T M. KR2013010832-A, 2013.
- [60] Zhang D, Wu J. CN103240080-A, 2013.
- [61] 鲁振江 (Lu Z J), 徐茂文 (Xu M W), 包淑娟 (Bao S J), 柴卉 (Chai H). *化学学报 (Acta Chim. Sinica)*, 2013, 71: 957.
- [62] Lee J S, Lee T, Song H K, Cho J, Kim B S. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 4148.
- [63] Cao Y, Wei Z, He J, Zang J, Zhang Q, Zheng M, Dong Q. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5: 9765.
- [64] Sun C, Li F, Ma C, Wang Y, Ren Y, Yang W, Ma Z, Li J, Chen Y, Kim Y, Chen L. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 7188.
- [65] Guo S, Zhang S, Wu L, Sun S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 11770.
- [66] Cui L, Lv G, Dou Z, He X. *Electrochim. Acta*, 2013, 106: 272.

- [67] Pascone P A, Berk D, Meunier J L. *Catal. Today*, 2013, 211: 162.
- [68] Lee D U, Kim B J, Chen Z. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1: 4754.
- [69] Prabu M, Shanmugam S. *International Conference on Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (ICANMEET)*, New York: IEEE, 2013, 468.
- [70] Prabu M, Ramakrishnan P, Nara H, Momma T, Osaka T, Shanmugam S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6: 16545.
- [71] Zhang L, Xia Z. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 11170.
- [72] Biddinger E J, Deak D V, Ozkan U S. *Top. Catal.*, 2009, 52: 1566.
- [73] Liu R L, Wu D Q, Feng X L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 2565.
- [74] Qu L, Liu Y, Baek J B, Dai L. *ACS Nano*, 2010, 4: 1321.
- [75] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H L, Huang L P, Yu G. *Nano Letters*, 2009, 9: 1752.
- [76] Shao Y, Zhang S, Engelhard M H, Li G S, Shao G C, Wang Y, Liu J, Aksay I A, Lin Y H. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 7491.
- [77] Wang Y, Shao Y, Matson D W, Li J H, Lin Y H. *ACS Nano*, 2010, 4: 1790.
- [78] Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z J, Gu Z N, Xu S K. *Carbon*, 2010, 48: 255.
- [79] Panchokarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, Govindaraj A, Krishnamurthy H R, Waghmare U V, Rao C N R. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4726.
- [80] 马贵香(Ma G X), 赵江红(Zhao J H), 郑剑锋(Zheng J F), 朱珍平(Zhu Z P). *新型炭材料(New Carbon Mater.)*, 2012, 27: 258.
- [81] Higgins D, Chen Z, Lee D U, Chen Z. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1: 2639.
- [82] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, Bao W J, Wang F B, Xia X H. *ACS Nano*, 2011, 5: 4350.
- [83] 李静(Li J), 王贤保(Wang X B), 杨佳(Yang J), 杨旭宇(Yang X Y), 万丽(Wan L). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Universities)*, 2013, 34: 800.
- [84] Long D H, Li W, Ling L C, Miyawaki J, Mochida I, Yoon S H. *Langmuir*, 2010, 26: 16096.
- [85] Deng H, Pan X L, Yu L, Cui Y, Jiang Y P, Qi J, Li W X, Fu Q A, Ma X C. *Chem. Mater.*, 2011, 23: 1188.
- [86] Lai L, Potts J R, Zhan D, Wang L, Poh C K, Tang C, Gong H, Shen Z, Linc J, Ruoff R S. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5: 7936.
- [87] Geng D, Chen Y, Chen Y, Li Y, Li R, Sun X, Ye S, Knights S. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 760.
- [88] Lin Z, Song M, Ding Y, Liu Y, Liu M, Wong C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14: 3381.
- [89] Fei H, Ye R, Ye G, Gong Y, Peng Z, Fan X, Samuel E L G, Ajayan P M, Tour J M. *ASC Nano*, 2014, 8: 10837.
- [90] Cao H, Zhou X, Qin Z, Liu Z. *Carbon*, 2013, 56: 218.
- [91] Xin Y C, Liu J G, Jie X, Liu W M, Liu F Q, Yin Y, Gu J, Zou Z G. *Electrochim. Acta*, 2012, 60: 354.
- [92] Liu C S, Liu X C, Wang G C, Liang R P, Qiu J D. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 728: 41.
- [93] Dhavale V M, Gaikwad S S, Kurungot S. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 1383.
- [94] Gracia-Espino E, Jia X, Wågberg T. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118: 2804.
- [95] Liang Y, Li Y, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. *Nat. Mater.*, 2011, 10: 780.
- [96] Liang Y Y, Wang H L, Zhou J G, Li Y G, Wang J, Regier T, Dai H J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 3517.
- [97] Li S S, Cong H P, Wang P, Yu S H. *Nanoscale*, 2014, 6: 7534.
- [98] He Q, Li Q, Khene S, Ren X, López-Suárez F E. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 8697.
- [99] Park H W, Lee D U, Nazar L F, Chen Z. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160: A344.
- [100] Bag S, Roy K, Gopinath C S, Raj C R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6: 2692.
- [101] Duan J, Chen S, Dai S, Qiao S Z. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24: 2072.
- [102] Bikkarolla S K, Yu F, Zhou W, Joseph P, Cumpson P, Papakonstantinou P. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 14493.
- [103] Park H W, Lee D U, Zamani P, Seo M H, Nazar L F, Chen Z. *Nano Energy*, 2014, 10: 192.
- [104] Prabu M, Ramakrishnan P, Shanmugam S. *Electrochem. Commun.*, 2014, 41: 59.
- [105] Wu G, Mack N H, Gao W, Ma S, Zhong R, Han J, Baldwin J K, Zelenay P. *ACS Nano*, 2012, 6: 9764.
- [106] Cho C H, Chung M W, Kwon H C, Chung J H, Woo S I. *Appl. Catal. B- Environ.*, 2014, 144: 760.
- [107] Tian G L, Zhao M Q, Yu D, Kong X Y, Huang J Q, Zhang Q, Wei F. *Small*, 2014, 10: 2251.
- [108] Ratso S, Kruusenberg I, Vikkisk M, Joost U, Shulga E, Kink I, Kallio T, Tammeveski K. *Carbon*, 2014, 73: 361.
- [109] Higgins D C, Hoque M A, Hassan F, Choi J Y, Kim B, Chen Z. *ACS Catal.*, 2014, 4: 2734.
- [110] Gong K, Du F, Xia Z, Durstock M, Dai L. *Science*, 2009, 323: 760.