



# 氮掺杂中空石墨烯球负载 Pt 催化剂的 制备及其电化学性能

黄 红,郑莹莹,蒋仲庆

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

**摘 要:**以模板牺牲法合成的氮掺杂中空石墨烯球(Nitrogen-doped hollow graphene spheres, NHGSs)为基体,通过硼氢化钠还原前驱体氯铂酸,在 NHGSs 上负载 Pt 纳米颗粒,获得 NHGSs/Pt 催化剂;采用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱分析仪、 $N_2$  吸/脱附仪、X 射线光电子能谱和电感耦合等离子体发射光谱仪对 NHGSs 及 NHGSs/Pt 进行形貌和结构表征,并测试其在酸性和碱性电解液中的电化学性能。结果表明: NHGSs 和 NHGSs/Pt 具有超大的比表面积以及明显的介孔结构,有利于电荷转移并提高相应的电化学性能;在碱性电解液中,在 NHGSs 上负载质量分数 9.72%Pt 的 NHGSs/Pt-2 催化剂的 ORR 的起始电位为 1.0805 V、半波电位为 0.8075 V;在酸性电解液中, NHGSs/Pt-2 催化剂的 HER 的过电位为 53.5 mV;在 Pt 实际负载量只有 9.72% 的情况下, NHGSs/Pt 催化剂的性能就能达到甚至超过质量分数 20% 商用材料 Pt/C 的性能。该研究为提升电极材料的催化活性、降低贵金属用量提供了新的思路。

**关键词:** 石墨烯;聚苯乙烯微球;三维中空结构;氮掺杂;电化学性能;Pt 纳米颗粒

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2023) 01-0059-10

**引文格式:**黄红,郑莹莹,蒋仲庆. 氮掺杂中空石墨烯球负载 Pt 催化剂的制备及其电化学性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(1):59-68.

**Reference Format:** HUANG Hong, ZHENG Yingying, JIANG Zhongqing. Preparation and electrochemical performance of Pt supported N doping graphene hollow spheres[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(1): 59-68.

## Preparation and electrochemical performance of Pt supported N doping graphene hollow spheres

HUANG Hong, ZHENG Yingying, JIANG Zhongqing

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped hollow graphene spheres (NHGSs) synthesized by template sacrificial method were used as the matrix, and then Pt nanoparticles (NPs) were loaded on NHGSs by reducing the precursor chloroplatinic acid with sodium borohydride to obtain NHGSs/Pt catalyst. Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD), Raman spectrometer (Raman), Nitrogen adsorption and desorption instrument, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP) were used to characterize the morphology and structure of the substrate and catalyst. The results have shown that NHGSs and NHGSs/Pt have large specific surface area and obvious mesoporous structure, which are conducive to charge transfer and the improvement of the corresponding electrochemical performance. The onset potential of NHGSs/Pt-2 catalyst for ORR reached 1.0805 V and the half-wave potential reached 0.8075 V in alkaline electrolyte, while the overpotential of HER for NHGSs/Pt-2 catalyst was 53.5 mV. When the actual

收稿日期: 2022-04-11 网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(11975205);浙江省自然科学基金项目(LR22E070001)

作者简介: 黄 红(1996—),女,杭州人,硕士研究生,主要从事燃料电池方面的研究。

通信作者: 蒋仲庆, E-mail: zhongqingjiang@zstu.edu.cn

loading of Pt was only 9.72%, the performance of NHGSs/Pt catalyst could reach or even exceed the performance of the commercial Pt/C catalyst with 20% mass fraction, providing new ideas for improving the catalytic activity of electrode materials and reducing the amount of precious metals.

**Key words:** graphene; polystyrene sphere; 3D hollow structure; N doping; electrochemical performance; noble-metal NPs

## 0 引言

在工业化快速发展的过程中,化石燃料的广泛使用对环境产生了不可逆转的负面影响<sup>[1-3]</sup>。开发环境友好并可持续的新能源,如燃料电池、金属空气电池和水电解装置,已成为各国能源开发的重点研究方向<sup>[4-6]</sup>。阴极电催化氧还原反应(ORR)的效率是制约燃料电池或金属空气电池应用的关键因素,水分解效率则受阴极电催化氢气析出反应(HER)的动力学速率的限制<sup>[7-9]</sup>。目前,铂(Pt)基催化剂是ORR和HER最有效的电催化剂,但存在成本高、储量有限、长期稳定性差等缺点,不能大规模工业应用<sup>[10]</sup>。因此,在不降低催化效率的情况下减少贵金属的用量,设计和制备贵金属基催化剂,是平衡催化活性和成本的有效途径。根据已有报道,增加贵金属在载体材料中的分散度、控制负载金属颗粒的大小、增加活性中心的暴露以及引入非金属的活性位点是减少Pt基催化剂用量的有效途径<sup>[6]</sup>。

相比于传统炭黑,石墨烯具有优良的电荷转移特性、高表面积、高化学稳定性和机械柔韧性等优良性能<sup>[11-14]</sup>,能快速传输电子、促进O<sub>2</sub>还原,从而提高燃料电池的效率<sup>[15]</sup>。将氮、硫、硼等元素结合到碳纳米管<sup>[16]</sup>、碳纳米纤维<sup>[17]</sup>和石墨烯材料<sup>[18-19]</sup>等碳基载体中,能有效改善碳基载体材料的电化学和物理性能<sup>[20-21]</sup>;其中氮掺杂方式可防止金属团聚并改善金属纳米颗粒在碳载体上的分布,进一步提高了碳基载体材料的电化学性能和稳定性<sup>[22-23]</sup>。Qu等<sup>[24]</sup>将氮掺杂石墨烯(Nitrogen-doped graphene, NG)作为ORR催化剂,在碱性条件下,NG电极的稳态催化电流比商用材料Pt/C高约3倍,对甲醇的耐受性、抗CO毒害效应和长期稳定性均优于Pt/C。Zhao等<sup>[25]</sup>通过在石墨烯片上生长1D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米带而形成的3D网络结构具有更大的比表面积、多电子传输通道和更短的扩散距离,由此而制备的电极材料具有更好HER电催化性能。氮掺杂的碳载体有助于金属纳米粒子的分散,在碳表面引入更多的结合位点固定金属前体或金属纳米粒子,使其具有较高的稳定性与耐用性。

本文以模板牺牲法合成的氮掺杂中空石墨烯球(NHGSs)为基体,通过硼氢化钠还原前驱体氯铂酸,在NHGSs上负载了不同含量的Pt纳米颗粒,制备了NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3和NHGSs/Pt-4,并对4种催化剂进行结构表征分析和电化学性能测试,以期获得具有优异ORR和HER电化学性能的NHGSs/Pt催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

苯乙烯(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)、聚乙烯吡咯烷酮((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>)、偶氮二异丁基脒盐酸盐(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>)、三聚氰胺(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)、石墨粉(C)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,氢氧化钾(KOH)和氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)购自上海麦克林生化有限公司,氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)和硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)购自国药集团上海化学试剂公司,高纯氮(N<sub>2</sub>)、高纯氧(O<sub>2</sub>)购自宁波市方辛气体有限公司。本文所用试剂均为分析纯。

### 1.2 氮掺杂中空石墨烯球制备

采用模板牺牲法合成NHGSs。将2g表面带有正电荷的聚苯乙烯微球(Polystyrene sphere, PS<sup>+</sup>)分散到20.0 mL去离子水中,不断搅拌;将100 mg氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)超声波处理30 min后,加入上述PS<sup>+</sup>溶液中,并加入15.0 mL去离子水,室温搅拌24 h,再加入3 g三聚氰胺,继续室温搅拌24 h,利用真空抽滤装置进行抽滤,获得固体材料。固体材料在管式炉中进行2段煅烧,煅烧条件为室温3 °C/min升至420 °C,停留2 h,5 °C/min升至750 °C,停留1 h,1 h降温至20 °C结束,冷却所得黑色粉末即为NHGSs样品。

### 1.3 NHGSs/Pt催化剂的制备

利用NaBH<sub>4</sub>还原前驱体H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O对基体进行Pt负载,获得NHGSs/Pt催化剂,NHGSs/Pt的合成流程图如图1所示。具体方法如下:将80 mg NHGSs加入到25.0 mL去离子水中,超声波处理60 min,逐滴加入质量浓度为10 mg/mL的

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液 2.4、5.3、9.1 mL 和 14.2 mL;利用氨水将混合物的 pH 值调至 10,缓慢滴加  $\text{NaBH}_4$  溶液(2 mg/mL)至过量(约 12.0 mL),室温条件下搅拌 12 h,混合液用砂芯过滤装置使用

0.8  $\mu\text{m}$  孔径的尼龙过滤膜真空抽滤过滤出固体样品,并用热水清洗。经超声波分散后冷冻干燥,获得 NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4 催化剂。

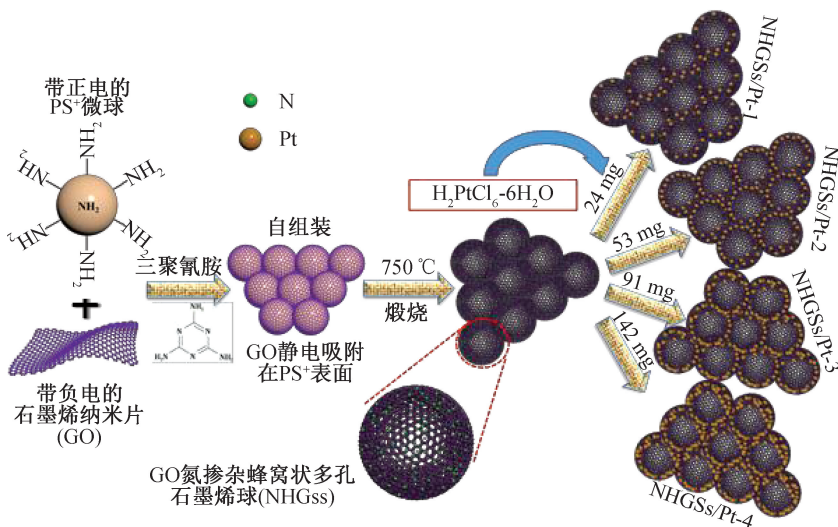


图 1 NHGSs 和 NHGSs/Pt 的合成过程示意图

## 1.4 材料表征与电化学性能测试

### 1.4.1 形貌与结构表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi)在 20.0 kV 的工作电压下对所得样品的形貌进行表征;通过透射电子显微镜(TEM)和高分辨率 TEM(HRTEM)(日本 JEOL 的 JEM 2010)对所得样品的形貌进行表征,加速电压为 200 kV。使用 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance)在  $5^\circ \sim 85^\circ$  ( $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ )、扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ 、工作电压 40 kV、电流 30 mA 条件下对材料进行相位和晶体结构分析;使用拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司 Renishaw inVia-Reflex 型号)表征材料的结构缺陷程度,以 Ar 离子激光器作激发源,激光波长 488 nm、光斑直径 5  $\mu\text{m}$ 、测试范围  $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ;通过吸/脱附分析仪(美国康塔公司 Autosorb-IQ-MP 型号)在  $\text{N}_2$  气氛下研究所制备样品的比表面积和孔隙率;采用 X 射线光电子能谱(XPS)(英国热电公司 VG ESCALAB 250 型号)表征材料的成分和化学状态;通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 安捷伦, 720)分析金属元素的含量。

### 1.4.2 电化学性能测试

使用电化学工作站(中国上海辰华公司 CHI 760E)在  $25^\circ\text{C}$  进行电化学性能测试。本文所用的电极电位统一转换成相对可逆氢电极(Reversible hydrogen electrode, RHE)的电极电位。电极材料的电化学稳定性在  $25^\circ\text{C}$  采用普林斯顿 VersaSTAT

4 电化学工作站进行测试。ORR 极化曲线(Linear sweep voltammetry, LSV)是在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.1 mol/L KOH 溶液中、扫描速率为 10.0 mV/s、测试电位区间为  $0 \sim 1.2 \text{ V}$ (vs. RHE)条件下,采用线性扫描法获得。HER 极化曲线(LSV 曲线)是在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 1.0 mol/L KOH 溶液中、扫描速率为 10.0 mV/s、测试电位区间为  $-0.6 \sim 0 \text{ V}$ (vs. RHE)、iR 补偿 80%的条件下,采用线性扫描法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NHGSs 形貌分析

对 NHGSs 材料进行 SEM 和 TEM 测试,结果如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,经高温热解后,  $\text{PS}^+$  被去除,形成蜂窝状石墨烯球,具有非常明显的中空球形结构;从图 2(b)可以看出, NHGSs 的碳壁较薄,厚度约为 3.5 nm。

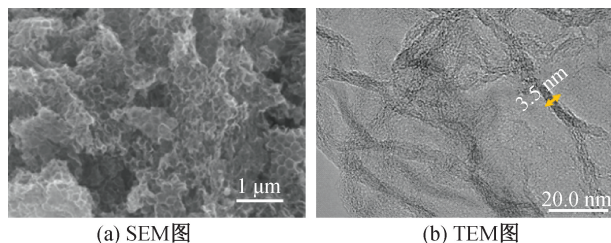


图 2 NHGSs 的 SEM 图和 TEM 图

### 2.2 NHGSs 结构分析

通过 XRD、拉曼光谱分析仪、 $\text{N}_2$  吸/脱附仪对基体 NHGSs 进行结构表征,结果如图 3 所示。由



图 3(a)可知,在约 25°处有一个低强度宽峰,为石墨碳的(002)衍射峰,NHGSs 的 XRD 衍射峰较宽。图 3(b)显示的 2 个峰,分别对应于无序碳部分(D 带)和有序石墨结构(G 带),D 与 G 的强度比( $I_D/I_G$ )可以用来评估碳材料中缺陷或无序的程度<sup>[26]</sup>,

NHGSs 显示出相对较高的  $I_D/I_G$  值,说明该样品中具有更多的结构缺陷。由图 3(c)—(d)可知,NHGSs 的等温线可以归为具有 H3 滞后环的 IV 型<sup>[27]</sup>曲线,NHGSs 具有典型的介孔结构,与孔径分布的结果一致,NHGSs 比表面积约为 658.0 m<sup>2</sup>/g。

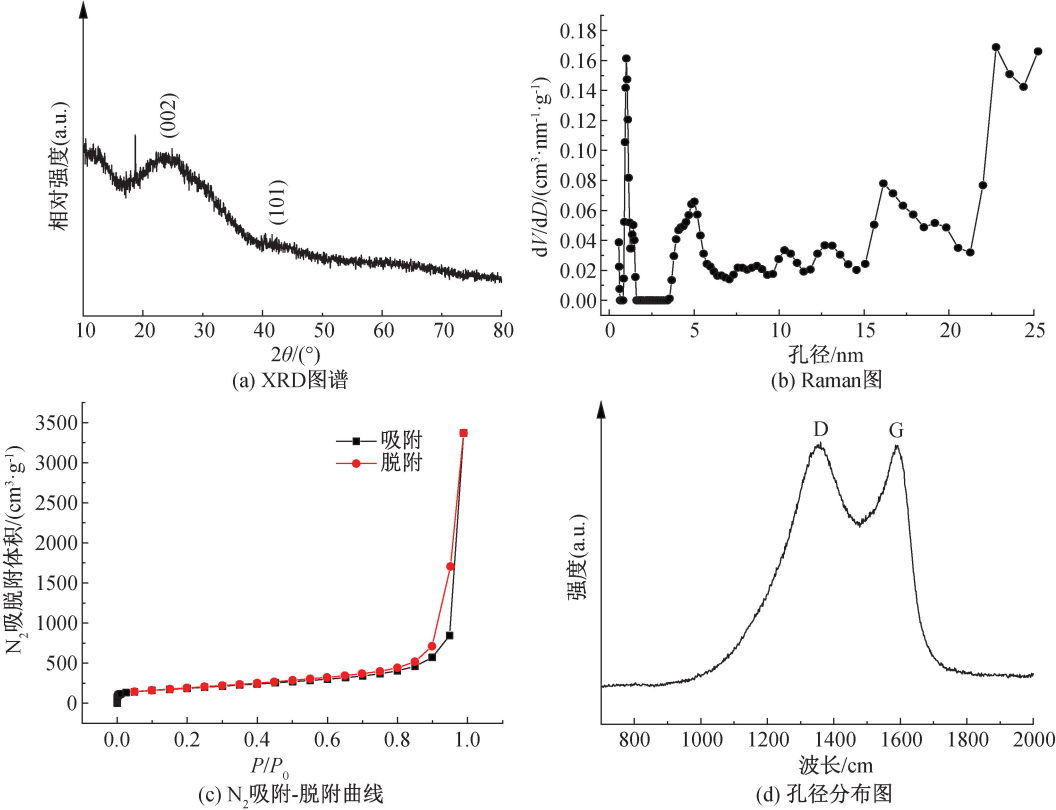


图 3 NHGSs 的 XRD 图、Raman 图和 N<sub>2</sub> 吸附—脱附曲线和孔径分布图

2.3 催化剂形貌分析

4 种负载了不同含量的 Pt 纳米颗粒 SEM 测试的结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,样品 NHGSs/Pt-1 上,负载的 Pt 纳米颗粒虽分布均匀,但颗粒的分布密度不够高。图 4(b)表明:由于前驱体氯铂酸用量的增加,样品 NHGSs/Pt-2 上的 Pt 纳米颗粒分布密度明显提升。图 4(c)—(d)显示,随着前驱体氯铂酸用量的进一步提升,在 NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4,负载过量的 Pt 形成了大颗粒和较大的团簇。为进一步了解材料中贵金属 Pt 的含量,对 NHGSs/Pt 进行 ICP 测试,NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4 中贵金属 Pt 的负载量分别为 4.38%、9.72%、15.42% 和 19.40%。以上结果表明:随着 Pt 前驱体引入量的增加,基底材料中 Pt 的负载量随之上升;但是随着负载量的增加,Pt 的颗粒分散性逐渐变差,呈现团聚现象。

NHGSs/Pt-2 的 TEM 形貌特征如图 5 所示。

利用 100 个随机选择的颗粒进行粒径分布计算,样品 NHGSs/Pt-2 上负载的 Pt 纳米粒子的平均粒径为 2.71 nm(见图 5(a))。图 5(b)为高分辨率 TEM 图像,Pt 呈现有序的晶格条纹,晶面间距为 0.23 nm,符合面心立方结构的 Pt(111)晶面,说明 Pt 颗粒负载成功。图 5(c)的 SAED 结果显示 Pt (002)、(111)和(200)晶面的衍射环,进一步验证 Pt 颗粒的成功负载。图 5(d)—(h)的 EDS 元素图谱显示:N 元素与 C 元素紧密结合,氮掺杂成功且均匀,Pt 元素与 N 元素位点密切相关,氮掺杂为 Pt 纳米颗粒的负载提供了活性位点。

2.4 催化剂结构表征

通过 XRD 和拉曼光谱分析仪对 4 种催化剂 NHGSs/Pt 进行结构表征,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知:样品 NHGSs/Pt 在 2θ=26.0°处出现宽峰,为石墨的(002)衍射峰;在 39.5°、46.8°、67.6°和 81.2°处观察到的衍射峰分别对应于 Pt(111)、(200)、(220)和(311)晶面,说明 Pt 纳米颗粒的晶体



结构为面心立方结构,与高分辨 TEM 图、SAED 图结果一致,进一步说明氯铂酸被成功还原为 Pt 纳米颗粒。负载 Pt 之后所得的电极材料的  $I_D/I_G$  值与

基底材料 NHGSs 相比,无明显变化(见图 6(b)),说明 Pt 的负载并没有破坏基底 NHGSs 的导电性和缺陷程度。

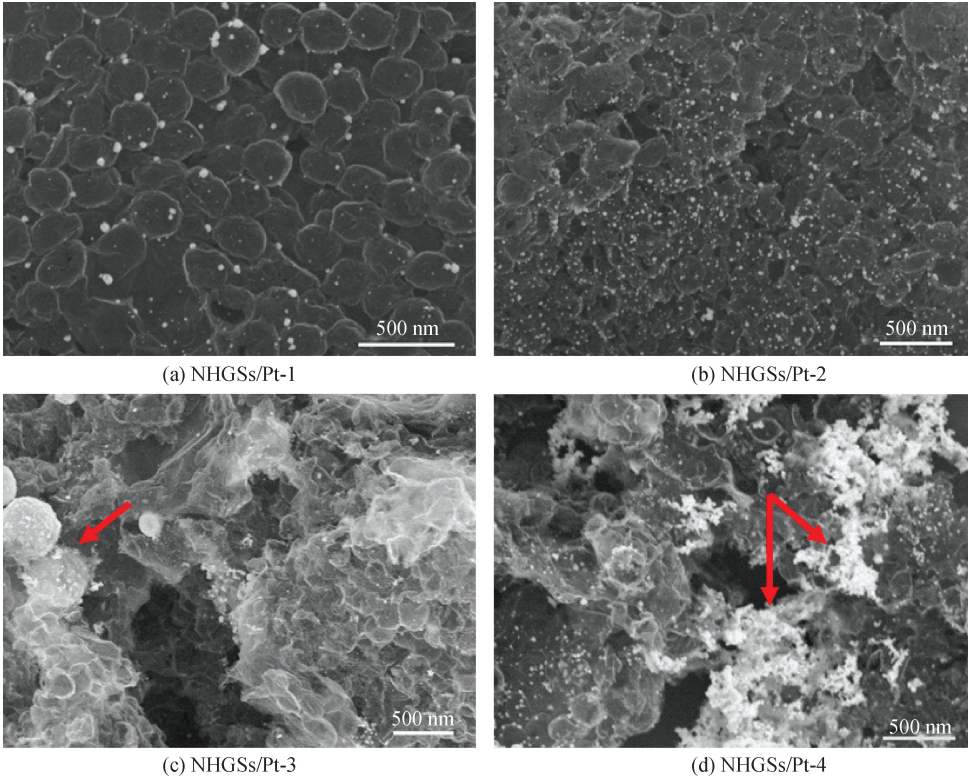


图 4 负载了不同含量的 Pt 纳米颗粒的 SEM 图

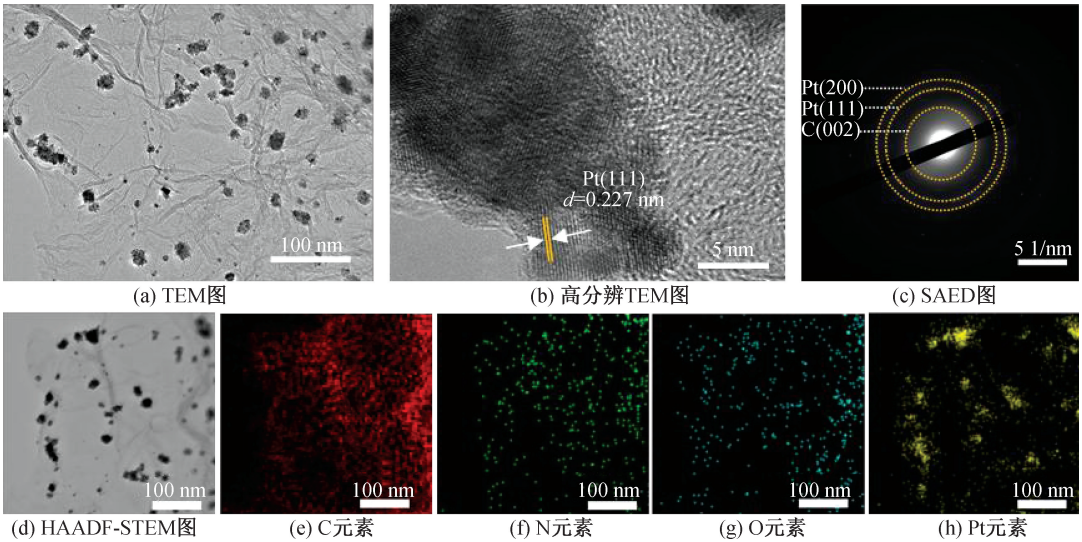


图 5 NHGSs/Pt-2 的 TEM 图、SAED 图和元素 mapping 图

通过  $N_2$  吸/脱附仪对 4 种催化剂 NHGSs/Pt 进行结构表征,结果如图 7 所示。负载 Pt 的电极材料的等温曲线仍为具有 H3 滞后环的 IV 型曲线,表明介孔结构的存在,比表面积随着负载量的增加稍有下降,说明金属的成功负载降低了材料的比表面积。

图 8 为 4 种电极材料的高分辨率 XPS 的 N 1s

和 Pt 4f 能谱图。图 8(a)表明: N 1s 可以反褶积成 4 个单独的峰,分别为吡啶 N(398.3 eV)、吡咯 N(399.8 eV)、石墨 N(400.5 eV)和氧化型 N-官能团(403.2 eV),其中以吡啶 N 和石墨 N 为主。从图 8(b)可以看到, Pt 4f 的峰由两对双峰组成,其中:位于 71.65 eV 和 74.9 eV 的双峰是由金属  $Pt^0$  引起的,位于 72.73 eV 和 76.75 eV 的双峰可被指定为

Pt<sup>2+</sup> 的氧化状态。所制备样品 NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4 中的

Pt 主要以 Pt 单质(Pt<sup>0</sup>)形式存在,Pt 优异的电化学性能来自于 Pt 单质<sup>[28]</sup>。

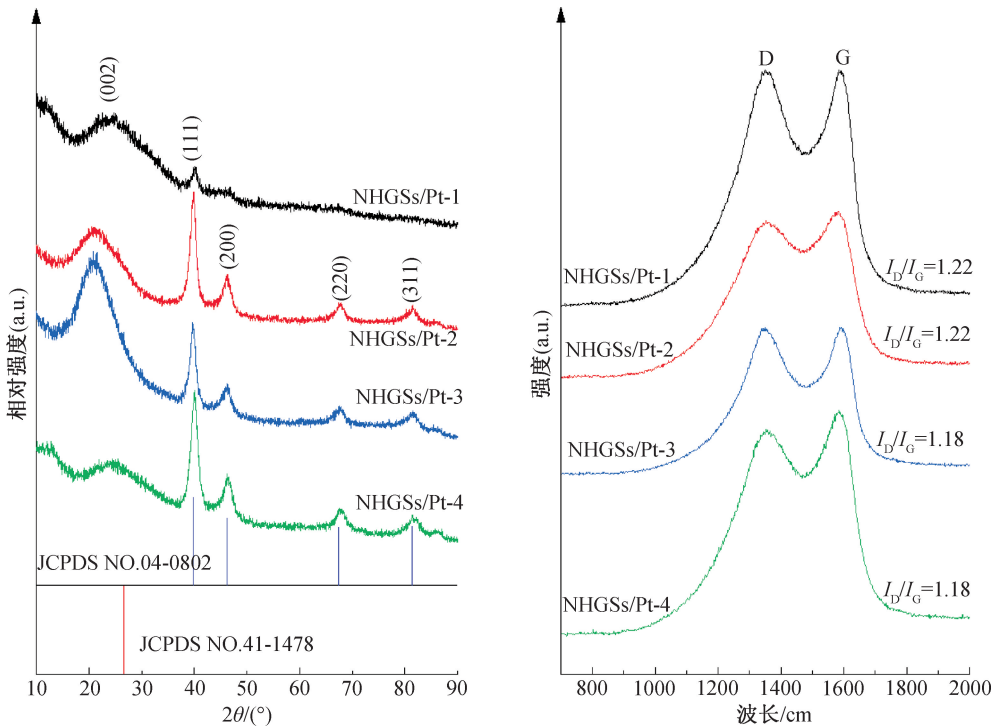


图 6 NHGSs/Pt 的 XRD 图和 Raman 图

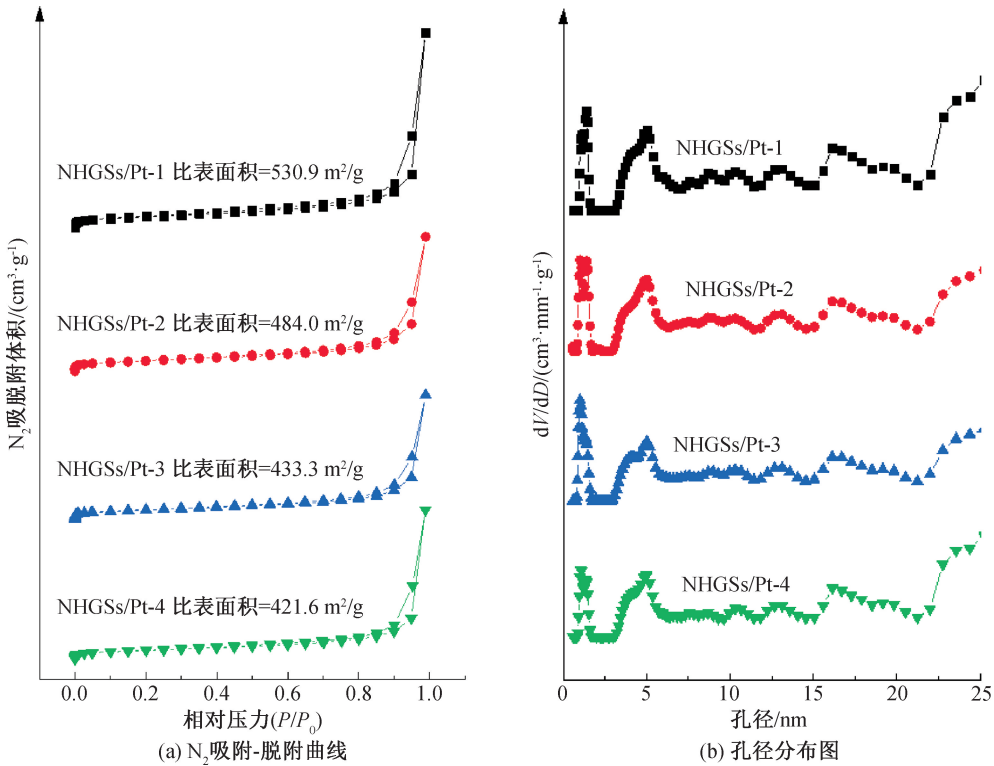


图 7 NHGSs/Pt 的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布图

2.5 电化学性能分析

2.5.1 ORR 电催化性能

在 O<sub>2</sub> 饱和的酸性和碱性溶液中,以 1600 r/min、10.0 mV/s 扫描速率对 6 种电极材料进行

ORR 性能测试,以质量分数为 20% 的商用材料 Pt/C 作对照,结果如图 9 所示。由图 9(a)可知,在 0.5 mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,NHGSs/Pt-2 性能最佳,极限电流密度为 7.3070 V,起始电位为 1.0805 V,

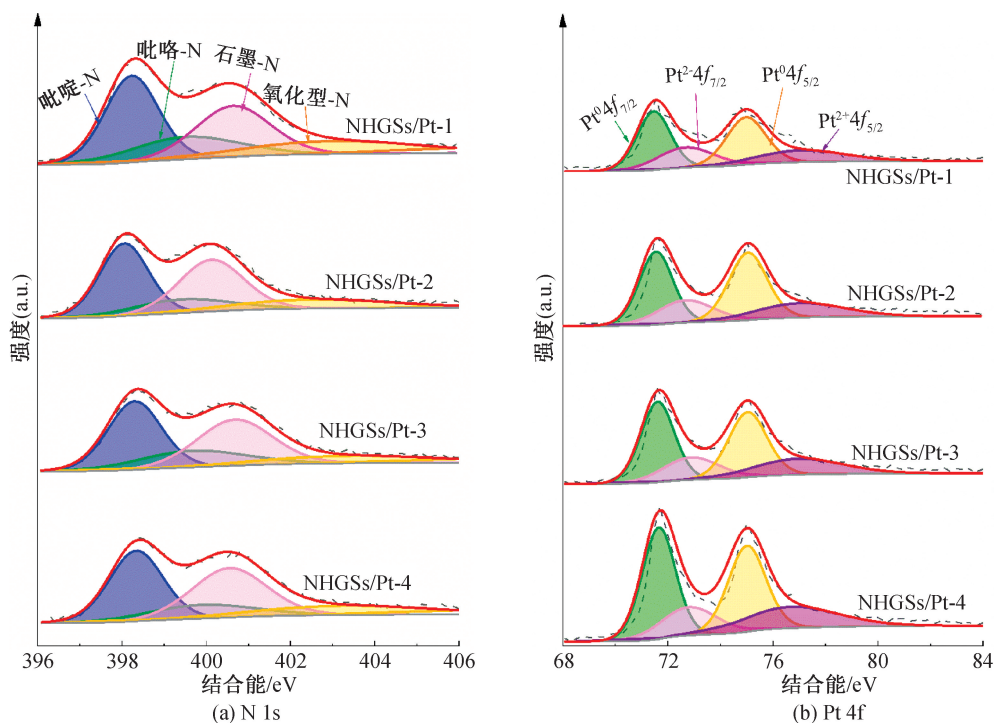


图 8 NHGSs/Pt 的 N 1s 和 Pt 4f 高分辨 XPS 能谱图

半波电位为 0.8075 V。在  $O_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中,以 1600 r/min、10.0 mV/s 的扫描速率对 6 种电极材料进行 ORR 性能测试,结果如图 9 (b)所示。图 9(b)显示:NHGSs/Pt-2 的极限电流

密度达 6.7669 V,起始电位达 1.0805 V,半波电位达 0.8075 V,超过商用材料。以上结果表明 NHGSs/Pt-2 在酸性和碱性的条件下均保持较好的 ORR 性能。

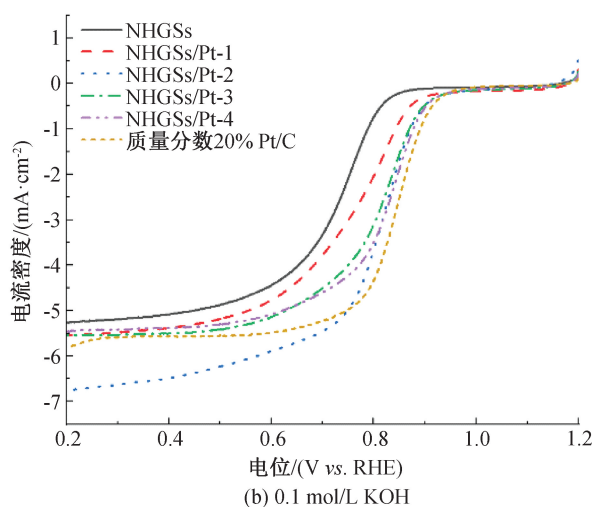
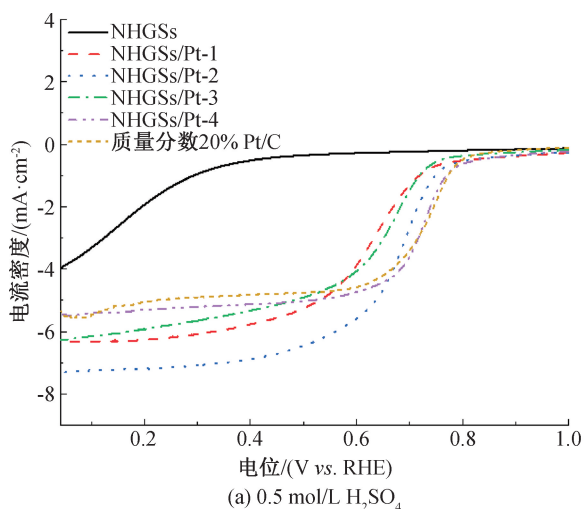


图 9 电极材料的 LSV 曲线

### 2.5.2 HER 电催化性能

在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中,  $iR$  补偿 80% 的条件下,以商用材料 Pt/C(质量分数 20%)作对照,测试了所制备催化剂的 HER 性能,结果如图 10 所示。图 10(a)表明: NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4 在电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位分别为 64.5、53.5、48.5 mV 和 48.5 mV,与基底材料 NHGSs(552.5 mV)相比,

有较为明显的提升。从图 10(b)可知:在 1.0 mol/L KOH 溶液中,测试 NHGSs/Pt-1、NHGSs/Pt-2、NHGSs/Pt-3 和 NHGSs/Pt-4 的 HER 性能,4 种催化剂在电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 时过电位分别为 236.0、94.0、114.0 mV 和 110.0 mV,与基底材料 NHGSs(455.0 mV)相比,性能提升较为明显。以上结果表明:NHGSs/Pt-2 的综合性能最好,优于商用 Pt/C 催化剂。



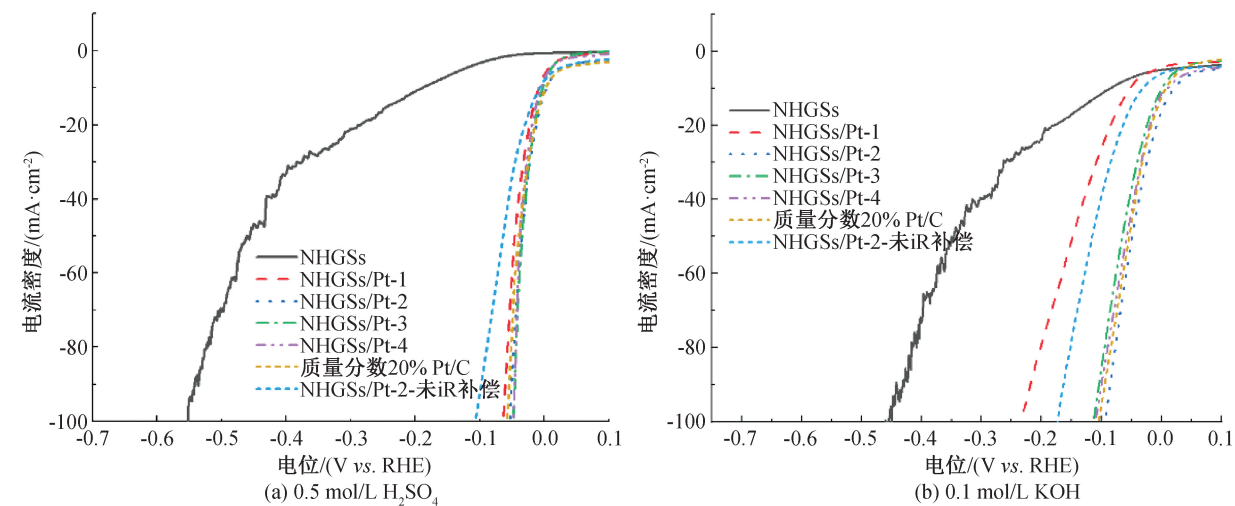


图 10 电极材料的 LSV 曲线

本文进一步分析 NHGSs/Pt-2 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 1.0 mol/L KOH 溶液中的催化稳定性, 结果如图 11 示。由图 11(a)—(b) 可知, 在 1000 个循环的 CV 测试后, NHGSs/Pt-2 的 LSV 曲线没有明显的变化, 说明 HER 催化性能没有明显下降, 表明 NHGSs/Pt-2 在酸性和碱性溶液中都具有良好的

的 HER 稳定性。图 11(c)—(d) 显示, 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 1.0 mol/L KOH 溶液中, 经过 48 h 的稳定性测试, 催化剂的性能在大、小电流密度下都非常稳定。以上测试结果均说明, 电极材料 NHGSs/Pt-2 在酸性和碱性溶液中具有优异的电化学性能。

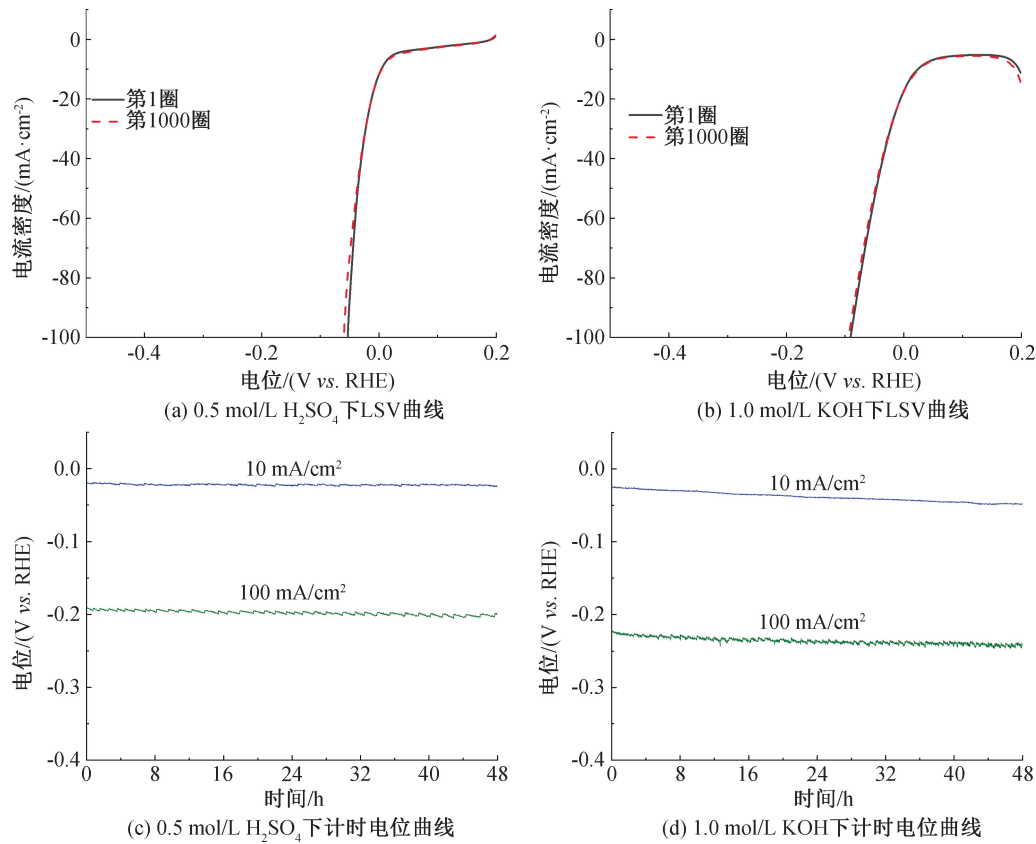


图 11 NHGSs/Pt-2 的稳定性曲线

3 结 论

本文合成了 Pt 质量分数为 9.72% 的 NHGSs/

Pt 催化剂, 表征其形貌及结构并分析 NHGSs/Pt 在酸碱性电解液中的 ORR 和 HER 电化学性能, 主要结论如下:

a)制备的氮掺杂 NHGSs 基体具有明显的介孔结构、比表面积为  $658.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、壁厚约为  $3.50 \text{ nm}$ 。

b)在酸性电解液中, NHGSs/Pt-2 催化剂的 ORR 起始电位达  $1.2475 \text{ V}$ 、半波电位达  $0.6485 \text{ V}$ ; 碱性电解液中, NHGSs/Pt-2 催化剂的 ORR 起始电位达  $1.0805 \text{ V}$ 、半波电位达  $0.8075 \text{ V}$ , 具有优异的 ORR 电催化性能。

c)在酸性电解液中, NHGSs/Pt-2 催化剂的 HER 过电位为  $53.5 \text{ mV}$ ; 在碱性电解液中, NHGSs/Pt-2 催化剂的 HER 过电位为  $94.0 \text{ mV}$ ; 稳定性测试后 HER 性能没有明显下降, 具有优异的电催化性能和稳定性。

## 参考文献:

- [1] Tang C, Wang H F, Zhang Q. Multiscale principles to boost reactivity in gas-involving energy electrocatalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(4): 881-889.
- [2] Xue Q, Ding Y, Xue Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogels as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2018, 139: 137-144.
- [3] 张青红. 二氧化钛基纳米材料及其在清洁能源技术中的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(1): 1-10.
- [4] Ding J, Ji S, Wang H, et al. Mesoporous nickel-sulfide/nickel/N-doped carbon as HER and OER bifunctional electrocatalyst for water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 2832-2840.
- [5] Wang H-F, Xu Q. Materials design for rechargeable metal-air batteries[J]. *Matter*, 2019, 1(3): 565-595.
- [6] Zhang W, Xiao Y. Mechanism of electrocatalytically active precious metal (Ni, Pd, Pt, and Ru) complexes in the graphene basal plane for ORR applications in novel fuel cells[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2425-2434.
- [7] Liang L, Jin H, Zhou H, et al. Cobalt single atom site isolated Pt nanoparticles for efficient ORR and HER in acid media[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106221.
- [8] Lim D-H, Wilcox J. Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3653-3660.
- [9] 孙强强, 曹宝月, 周春生, 等. 镍铜合金立方体纳米晶的脉冲电沉积及电催化析氢性能[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(6): 1287-1296.
- [10] Xie B, Zhang Y, Zhang R. Coassembly and high ORR performance of monodisperse Pt nanocrystals with a mesopore-rich nitrogen-doped graphene aerogel [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17544-17548.
- [11] Zhang L, Niu J, Dai L, et al. Effect of microstructure of nitrogen-doped graphene on oxygen reduction activity in fuel cells[J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7542-7550.
- [12] Hussain S, Erikson H, Kongi N, et al. Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56): 31775-31797.
- [13] Xiang Q, Liu Y, Zou X, et al. Hydrothermal synthesis of a new kind of N-doped graphene gel-like hybrid as an enhanced ORR nlectrocatalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 10842-10850.
- [14] Zhao J, Liu Y, Quan X, et al. Nitrogen-doped carbon with a high degree of graphitization derived from biomass as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 986-993.
- [15] Zhang L, Xia Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 11170-11176.
- [16] Mercado-Zúniga C, Oliva J, Vargas-García J R, et al. Effect of Pt loading on the hydrogen production of CNT/Pt composites functionalized with carboxylic groups[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27012-27025.
- [17] Fu K, Wang Y, Mao L, et al. Facile one-pot synthesis of graphene-porous carbon nanofibers hybrid support for Pt nanoparticles with high activity towards oxygen reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 427-434.
- [18] Hoque M A, Hassan F M, Seo M-H, et al. Optimization of sulfur-doped graphene as an emerging platinum nanowires support for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 27-38.
- [19] Xiao J, Bian X, Liao L, et al. Nitrogen-doped mesoporous graphene as a synergistic electrocatalyst matrix for high-performance oxygen reduction reaction [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20): 17654-17660.
- [20] Yan Z, Gao L, Dai C, et al. Metal-free mesoporous carbon with higher contents of active N and S codoping by template method for superior ORR efficiency to Pt/C [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(7): 3705-3715.
- [21] Jiang H, Gu J, Zheng X, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced

- trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 322-333.
- [22] Ruiz-Camacho B, Palafox-Segoviano J A, Pérez-Díaz P J, et al. Synthesis of supported Pt nanoparticles by sonication for ORR: Effect of the graphene oxide-carbon composite [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(51): 26027-26039.
- [23] Perini L, Durante C, Favaro M, et al. Metal-support interaction in platinum and palladium nanoparticles loaded on nitrogen-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(2): 1170-1179.
- [24] Qu L, 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.
- [25] Zhao Y, Zhao F, Wang X, et al. Graphitic carbon nitride nanoribbons: Graphene-assisted formation and synergic function for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(50): 13934-13939.
- [26] Chen L, Li Z, Chen Z, et al. Three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotubes/carbon nanofragments complexes for efficient metal-free electrocatalyst towards oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(12): 6158-6166.
- [27] Szczesniak B, Choma J, Jaroniec M. Gas adsorption properties of graphene-based materials[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2017, 243: 46-59.
- [28] Zhang C, Ma B, Zhou Y, et al. Highly active and durable Pt/MXene nanocatalysts for ORR in both alkaline and acidic conditions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 865: 114142.

(责任编辑:廖乾生)