

文章编号: 1007-8827(2016)03-0243-21

多孔碳质材料在氧还原电催化中的应用

杨慧聪¹, 梁骥¹, 王振兴¹, 安百钢², 李峰¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016;

2. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 氧气的电催化还原(氧还原)反应是多种能量存储与转化装置中的关键电催化步骤,氧还原的难易程度决定了这些装置综合性能的好坏。氧还原反应自身的动力学过程缓慢,通常需要催化剂来提高反应速率。碳质材料在其中发挥着非常重要的作用,常见氧还原催化剂铂、钯等贵金属及近期出现的多种非贵金属,大多是负载于各种纳米碳质材料或直接利用掺杂纳米碳质材料作为催化剂,包括各种多孔炭或基于多孔炭的材料。因此,多孔碳质材料的发展对于氧还原催化剂的研究与发展起到了促进作用。本文从多孔碳质材料制备手段出发,论述了多孔碳质材料在氧还原反应的作用,涵盖了贵金属催化剂载体到非(贵)金属催化剂等方面的研究进展。与此同时,对新型碳质材料调控多孔结构的方法加以阐述,并对未来新型多孔碳质材料用于氧还原催化剂的前景和方向进行了展望。

关键词: 多孔碳; 氧还原反应; 电催化; 纳米碳质材料

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

收稿日期: 2016-05-05; 修回日期: 2016-06-01

基金项目: 沈阳材料科学国家(联合)实验室葛庭燧奖基金项目; 中国博士后基金(2015M571342); 科技部国家重大科技研究计划(2014CB932402); 国家自然科学基金(51221264, 51525206, 51172239, 51372253, U14012436); 中国科学院战略性科技先导专项(XDA01020304); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-T06)。

通讯作者: 李峰, 研究员. E-mail: fli@imr.ac.cn

作者简介: 杨慧聪, 硕士研究生. E-mail: hcyang14s@imr.ac.cn

Applications of porous carbon materials in the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction¹

YANG Hui-cong¹, LIANG Ji¹, WANG Zhen-xing¹, AN Bai-gang², LI Feng¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Oxygen reduction reactions (ORRs) are fundamental in various energy storage and conversion devices. Their activity determines the overall performance of these devices. Due to the sluggish kinetics of ORRs, a catalyst is often required, and in this regard, carbon materials are important as supports of noble metals such as Pt and Pd, and various non-noble metals, or even as metal-free catalysts. As a result, the development of porous carbons is playing a very important role in the advancement of ORR catalysts. We review the development of the ORR catalysts based on porous carbons, including their use as noble-/non-noble metal supports and metal-free catalysts, together with their synthesis methods and structural tuning. We also review their future prospects for ORR catalysis.

Keywords: Porous carbon; Oxygen Reduction Reactions; Electrocatalysis; Nanocarbon materials

Foundation item: T. S. Kě Research Fellowship Program of Shenyang National Laboratory for Materials Science; China Postdoctoral Science Foundation (2015M571342); Ministry of Science and Technology of China (2014CB932402); National Natural Science Foundation of China (51221264, 51525206, 51172239, 51372253, U14012436); "Strategic Priority Research Program" of the Chinese Academy of Sciences (XDA01020304); Key Research Program of Chinese Academy of Sciences (KGZD-EW-T06).

Corresponding author: LI Feng, Professor. E-mail: fli@imr.ac.cn

Author introduction: YANG Hui-cong, Master Student. E-mail: hcyang14s@imr.ac.cn

1 氧的电化学还原反应

氧气的电催化还原(氧还原, Oxygen reduction

reactions, ORRs)主要是指溶解于水性或有机溶剂中的氧气分子,在外加电场的作用下,通过二电子过程或者四电子过程,由0价态被还原成-1或-2价态

的过程。氧还原的过程涉及到多电子的转移,而在不同酸碱性的电解液中,该反应又涉及到不同的起始反应物和最终产物。因此,溶液中的氧还原反应是一个十分复杂的电化学过程。

1.1 氧还原机理

在酸性水溶液中的氧还原过程中,在负载了铂颗粒的炭黑(铂碳催化剂)催化下,氧分子直接得到四个电子后与氢离子(质子)结合形成水。在非催化或弱催化条件下,酸性水溶液中的氧气分子,也可经两个二电子过程分两步被还原,中间产物是过氧化氢。在碱性水溶液中,氧还原反应也经历类似四电子或二电子的还原过程,而最终产物为氢氧根离子。

氧还原的催化过程与反应环境有着密切的关系。以水性溶液为例,从动力学上,溶解的氧气分子的还原过程,经历了氧分子从溶液到电极表面的传质过程,氧(分子)在电极表面的吸附过程,电化学还原的电子转移过程,还原产物脱附及产物最终扩散至溶液的传质过程(图1)。

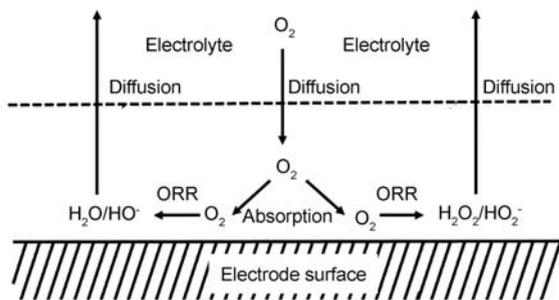


图1 氧分子在电极表面的电化学还原过程

Fig. 1 ORR process of O_2 on the surface of an electrode.

由此,氧还原的实际发生过程,包括了传质和能量转移,因此,氧还原催化剂的作用是降低上述过程中的某个或数个步骤能垒,使氧还原反应容易发生。因此理想的氧还原催化剂应具有如下特性:(1)可对氧分子及其还原产物有合适的吸附/脱附能力,即活性较高的氧还原反应位;(2)较高的导电性能;(3)合理的孔道结构;(4)电化学环境下的稳定性。多孔碳质材料,可很好的满足上述(2)、(3)、(4)要求,因此通常被用作氧还原电催化剂的载体。除此之外,通过一定掺杂处理多孔碳质材料,也具有反应位,可直接用作催化剂。目前,较为常用的商业化氧还原反应催化剂为铂,钯等贵金属材料,为了充分利用其催化表面,通常将金属铂制成纳米颗粒($< 10\text{ nm}$)负载到具有良好导电性的载体上(如炭黑

等),作为复合催化剂(Pt/C)来使用^[1,2],而将掺杂多孔碳质材料直接用作氧还原催化剂和各类非贵金属负载的多孔碳质材料催化剂,也受到了越来越多的关注^[3-10]。

1.2 氧还原应用

氧还原过程的应用涉及能源,防腐,传感等。在能量的存储与转化方面,氧还原是低温燃料电池或金属-空气电池等装置正极的主要催化电化学反应,氧还原过程的难易和快慢决定了这些装置的整体性能。因此,氧还原用催化剂的研究对于提高这些器件的性能起到关键作用。

1.2.1 燃料电池

燃料电池是一种低污染,高效率的能量输出装置。在正/负电极上,氧气和燃料分别经电化学反应被还原和氧化,将燃料中的化学能直接转化为电能^[11,12]。在酸性电解液中,电池的负极发生氢气的(催化)氧化反应,失去电子,形成质子;质子经过阳离子(质子)交换膜迁移至正极;正极的氧气经电化学还原,并与迁移来的质子结合生成水。电极反应中得/失的电子经外电路传导,形成输出电流,对外输出能量。在碱性电解液中,阴离子(OH^-)交换膜作为电解质,电池的正极发生氧还原反应的产物为氢氧根离子,通过阴离子交换膜迁移至负极,与氢气结合生成水。

根据操作温度的不同,燃料电池分为高温燃料电池($>600^\circ\text{C}$)和中/低温燃料电池($<200^\circ\text{C}$)^[13]。高温燃料电池操作温度通常为 $600\sim 1\,000^\circ\text{C}$,电极反应可在高温下自发进行,因而通常不需要在电极上使用催化剂。低温燃料电池的操作温度通常为室温 $\sim 200^\circ\text{C}$,包括聚合物电解质膜/质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池、磷酸燃料电池、碱性/阴离子交换膜燃料电池等,其操作温度远低于高温燃料电池,并且体积小,能量密度大,工作环境温和,在移动电源(如电动汽车、可移动电源等)领域有巨大的应用前景和发展潜力,因而受到广泛重视。

1.2.2 金属-空气电池

氧还原的另一类重要应用为金属-空气电池,包括锂-空气电池、铝-空气电池、镁-空气电池、锌-空气电池等。其中,最具代表性的电池为锂-空气/氧气二次电池,由于其理论上具有极高的能量密度($5\,200\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),具有作为高效移动储能器件的巨大潜力,在近年引起了广泛的重视,并得到了深入研究^[14,15]。

锂-空气电池以金属锂作为负极材料,空气/氧

气作为正极活性物质。放电过程中,金属锂被氧化,失去电子,生成的 Li^+ 经电解质迁移至正极,与氧气还原产物结合生成锂氧化物。而金属锂氧化失去的电子,经外电路由负极迁移至正极,提供电流输出并参与氧还原。

锂-空气电池使用金属锂作为负极材料,需使用非水性电解质与之接触,而在正极区域,电解质的种类则有较多选择。目前,锂-空气电池根据电解质的不同可有如下结构:(1)金属锂浸渍在溶解有锂盐的电解液中,通过在其表面生成固体电解质膜,保护锂电极并作为 Li^+ 的传输通道(图 2a, b);(2)使用

固体电解质薄膜传输 Li^+ 并隔绝正负极防止短路(图 2c);(3)在正/负极分别使用水性/有机电解液,两者之间使用疏水性陶瓷薄膜隔绝但可传输 Li^+ (图 2d)。尽管不同种类的锂-空气电池的负极和电解质结构差别很大,但正极均为高透气性空气电极,放电过程中在电极上发生氧还原,而在充电过程中,正极上则发生锂氧化物的分解析氧反应。因此,与燃料电池类似,为了促进电极反应的发生,锂-空气电池的正极也需要使用催化剂来促进放电过程中的氧还原。因此,开发廉价,高效的氧还原催化剂,对于提高锂-空气电池的性能同样有着重要的意义。

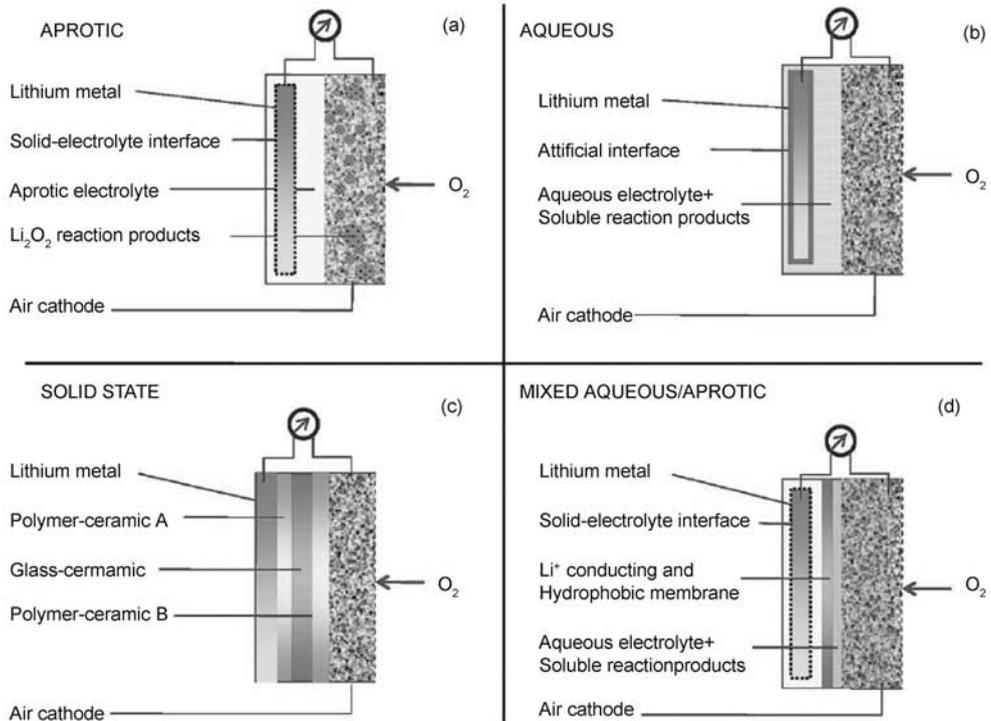


图 2 不同种类的锂-空气电池的构造示意图^[16]

Fig. 2 Diagrams of different Li-air batteries^[16].

目前商业化的氧还原催化剂为负载铂或铂合金(铂/钯,铂/钌等)纳米颗粒的高导电性炭黑。金属铂价格高昂,加工困难且不易回收,因而极大地限制了上述新型器件的使用和推广。因此,在获得相同催化活性的前提下,如能减小正极贵金属催化剂的使用量,或使用低成本非(贵)金属催化剂来替代贵金属催化剂,将可有效降低生产成本,从而有效促进其商业化应用。但各类金属催化剂通常需要负载到各类炭基体材料上来使用,而非金属催化剂的活性位本身就在碳质材料表面上,因此大多数氧还原催化剂性能,很大程度上取决于炭(基体)材料的微观结构。因此,氧还原催化剂的研究和碳质材料的发

展具有密切的联系,新型多孔碳质材料和纳米碳质材料的出现,极大地推进了氧还原催化剂的研究。

2 多孔碳质材料的制备及掺杂

多孔碳质材料的发展历史悠久,种类丰富^[17]。根据孔径,可分为微孔、中孔和大孔;根据孔结构,也可分为有序和无序结构。除了活性炭、炭黑等“传统”碳质材料,近期出现各种有序多孔碳质材料、层次孔碳质材料、多孔炭纳米纤维及多孔石墨烯和碳纳米管等新型多孔碳质材料,由于独特的孔结构,而具有特殊物理、化学性质^[18],也被广泛应用于氧还原研究。本节就近期新型多孔碳质材料及出现新型

制备技术和掺杂进行简要介绍。

2.1 有序微孔碳质材料

有序微孔炭主要通过各种模板法获得,模板包括沸石及各类金属盐^[19-22]。其中沸石是典型的具有有序微孔结构(孔径 $<1\text{ nm}$)的硅铝酸盐,可采用多种方式将碳源填充在其孔道中经炭化处理,将沸石模板去除即可得到有序微孔炭。因沸石成本低廉、结构稳定、孔径均一有序,常用作制备有序微孔炭的硬模板材料^[23, 24]。如以丙烯腈为炭前驱物,室温下将干燥的沸石置于饱和丙烯腈蒸汽中,使丙烯腈蒸汽充分吸附于沸石孔道中,利用伽马射线辐照使丙烯腈聚合,形成聚丙烯腈^[25]。也可以选择糠醇作为碳源,将其与沸石粉末直接混合,使其填充于沸石孔道内部,分别于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理使糠醇聚合并固化^[26]。将聚丙烯腈/沸石或聚糠醇/沸石复合物于氮气中 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 炭化,除去沸石模板后即可得到有序微孔炭。碳源也可选择含碳气体,采用高温化学气相沉积法在沸石的微孔内直接填碳。如以丙烯为炭前驱物,以氮气为载气, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,进行化学气相沉积,丙烯裂解形成碳沉积于沸石的孔道内部,除去沸石模板,也可得到有序微孔炭^[25]。

除了硬模板,最近有研究以三嵌段高分子(Pluronic F127)为软模板,以酚醛树脂为碳源,将两者在碱性溶液中进行组装、聚合,形成酚醛树脂/F127复合物,炭化后即可得到具有有序微孔碳质材料,其为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的多面体微粒,其中含有有序的微孔,在小角X光衍射谱图中,可形成显著的衍射峰,氮吸附测试表明,其孔径分布单一,集中在 0.46 nm ^[27]。

2.2 中孔和大孔碳质材料

另一类广泛应用的有序多孔碳质材料是有序中孔炭。与制备有序微孔炭类似,有序中孔炭也可利用硬模板或软模板法来制备^[28-32]。目前使用最为广泛的用于制备有序中孔炭的硬模板是有序中孔氧化硅(如SBA-15, KIT-6等)^[30, 33-37]。以具有二维六方排列孔结构的有序中孔氧化硅SBA-15为例,利用蔗糖为炭前驱物,将其浸渍于SBA-15的有序孔道中,以硫酸为催化剂,经低温热处理使蔗糖聚合,再经高温炭化,除去氧化硅模板,即可得到有序中孔炭。该中孔炭具有与SBA-15完全相反的高度有序的孔结构,微观上是有序排列的实心碳纳米棒,炭棒之间由尺寸更小的炭棒连接^[38]。而使用具有立方相有序中孔结构的氧化硅(MCM-48或SBA-1)为模板,也可以用类似的方法获得具有立方相有序中孔结构的碳质材料^[39]。

除此之外,有序中孔炭还可经由软模板法制备,通常使用酚醛树脂预聚体(Resol)作为碳前驱体,与三嵌段共聚物作为软模板(Pluronic P123或F127),自组装形成胶束,蒸发溶剂的过程中这些胶束排列形成有序介观结构。所得材料经加热固化($100\text{ }^{\circ}\text{C}$),形成具有有序介观结构的酚醛树脂,经过炭化($600\text{ }^{\circ}\text{C}$)即可获得有序中孔炭^[40]。而在低浓度溶液中,Resol和F127软模板形成球形胶束,胶束不经过溶剂蒸发诱导自组装,而是直接在低浓度、水热的条件下聚合,则这些球形胶束可在液相中直接进行自组装而形成具有有序介观结构的酚醛树脂微球,炭化后即可得到具有有序中孔的炭微球,通过调节合成参数,微球直径可在 20 nm 至 140 nm 间调控^[41]。将低浓度的Resol/F127球形胶束灌注在阳极氧化铝模板(AAO)的孔道内,再经水热处理,即可使胶束在阳极氧化铝模板的孔道内部聚合,并沉积于孔壁上,可得到中孔炭薄膜。将阳极氧化铝模板除去,可得到具有中孔管壁的碳纳米管或碳纳米带^[42]。软模板法制备中孔炭,通常模板剂是各种线性高分子^[43],在炭化的过程中会裂解挥发,在碳质材料中产生有序中孔,无需硬模板法那样使用酸或碱来蚀刻模板材料,因而具有制备简便、利于批量生产的优势。

大孔炭是指孔径大于 50 nm 的多孔碳质材料,具有有序孔结构的大孔碳质材料通常可利用各种尺寸的氧化硅微球或聚合物(聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)微球作为硬模板制备。通过简单调节微球的尺寸,即可调节得到大孔炭。如将不同尺寸的氧化硅微球作为模板,将其均匀分散在溶液中,通过自然沉降有序排列,除去溶剂后,即可得到块体模板剂,将碳前驱体(蔗糖)和催化剂(硫酸)灌注到模板中的微球间的空隙中,经高温炭化后,除去模板剂,即可得有序孔的大孔碳质材料^[44]。

2.3 有序层次孔碳质材料

有序层次孔碳质材料是指在同一材料中包含有序的不同孔(微孔、中孔和大孔组合)结构。通过选用不同的模板剂,设计不同的制备路径,即可得到多种层次孔结构^[45-49]。如以有序排列的聚苯乙烯微球(直径 250 nm)作为硬模板,以三嵌段共聚物F127作为软模板,以酚醛树脂预聚体Resol作为碳前驱物。将Resol与F127自组装形成胶束后,将其灌注至聚苯乙烯微球空隙之间并蒸发溶剂,即可使Resol/F127胶束在微球间隙内进一步组装形成二维有序介观结构。经高温炭化,聚苯乙烯和F127发生

裂解挥发,分别形成有序的大孔和中孔^[50]。而类似的思路也可用于制备层次孔碳纤维材料。如以 Resol 和 F127/P123 分别作为碳前驱物和软模板,将两者在溶液中自组装形成球形胶束后,灌注到阳极氧化铝模板或具有直通纳米孔的蟹壳硬模板中,经固化和高温炭化后,蚀刻除去硬模板,则可得到具有中孔结构的碳纤维^[51, 52]。

选用多种前驱体和模板材料,通过反复浸渍,则可得到有序中孔炭球^[53]。如选用有序排列聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为硬模板,在球间空隙内灌注正硅酸乙酯(TEOS)并水解生成二氧化硅,经空气中煅烧除去聚甲基丙烯酸甲酯微球,得到具有有序排列的连通球形孔的二氧化硅,利用 Resol 和 P123 作为碳前驱体和软模板,使其在二氧化硅模板的球形孔中自组装,并聚合生成具有有序介观结构的 Resol/F127 微球,经加热固化和高温炭化后,用氢氟酸除去二氧化硅即可得到具有有序中孔的碳纳米球。

2.4 多孔纳米碳质材料

通过模板法将碳前驱体炭化制备的多孔炭类材料,因其结晶度较低,导电性一般。为了获得高导电性与多样孔结构的碳质材料,可使用纳米碳质材料,如石墨烯和碳纳米管等,通过模板法来构造特殊的孔道结构。如以纳米氧化硅微球(直径 12 nm)为模板,将其水溶液直接与氧化石墨烯分散液混合,经旋转蒸发除去溶剂,将高温热还原后,用氢氟酸刻蚀除去二氧化硅,即可得到中孔石墨烯材料^[54]。而使用有机微球为模板,通过静电作用使氧化石墨烯包覆于聚甲基丙烯酸甲酯微球(直径 2 μm)表面,再将复合微球抽滤形成薄膜,经高温处理将氧化石墨烯还原同时使有机微球裂解挥发,形成具有球形大孔结构的石墨烯聚集体^[55]。同样可通过溶胶-凝胶法制备具有多孔结构的石墨烯气凝胶,如以间苯二酚、甲醛作为交联剂,碳酸钠作为催化剂,加入氧化石墨烯分散液中形成溶胶,随后水热处理使其凝胶化,经过超临界二氧化碳干燥后,在高温炭化获得具有不同孔径分布的石墨烯气凝胶^[56]。

利用类似的思路也可以制备石墨烯-碳纳米管复合气凝胶。如将羧基化多壁碳纳米管、氧化石墨烯分散液以及硫酸亚铁混合后,油浴、冷冻干燥后即可制备出具有连续孔径分布的石墨烯-碳纳米管复合气凝胶^[57]。

2.5 多孔碳质材料的掺杂

碳质材料的掺杂通常有两种方式,即后掺杂和

原位掺杂。在后掺杂处理中,首先制备碳质材料,再将碳质材料置于含有所需元素的前驱物气氛中,高温处理,以使杂原子取代碳质材料中石墨晶格中的碳原子,实现掺杂^[58]。以氮掺杂碳纳米管为例,可首先通过酸氧化处理使其表面接枝含氧官能团,作为掺杂位,随后在氨水中进行水热处理,碳纳米管表面失去官能团的同时掺杂进氮原子,即可得到氮掺杂的碳纳米管^[59]。

另一类常见的掺杂方式是原位掺杂。原位掺杂是指将含杂元素前驱物与碳前驱物混合炭化,或直接选用含有杂元素的碳前驱物炭化,以使杂元素原子在碳质材料形成的过程中嵌入石墨晶格中,达到掺杂的目的。如以葡萄糖为碳前驱物,以二聚氰胺为氮前驱物,将两者均匀混合后于惰性气氛下热处理,即可在葡萄糖炭化的过程中直接进行氮掺杂以得到含氮类石墨烯材料^[60]。类似的方法还可对碳质材料进行其它元素掺杂,如利用含硼(硼酸)^[61],含硫(二苄基二硫醚)^[54],含磷(三苯基磷)^[62, 63]物质与碳前驱物混合高温热处理,即可得掺杂相应元素的碳质材料。与后掺杂相比,原位掺杂具有杂元素选择丰富、制备简便的优势,因此越来越多的应用到掺杂碳质材料的制备中。

综上所述,多孔碳质材料的孔径分布十分丰富,既可制备成孔径较小的微孔炭,也可以制备成孔径较大的中孔炭,甚至是大孔碳质材料。同时有序多孔碳质材料具有孔结构高度可控,孔尺寸可以大范围调节,化学成分可以选择的优势,同时可以制备成微球,纤维,薄膜,块体等具有不同微观形貌和结构的材料。因而,多孔碳质材料,尤其是有序多孔碳质材料,在各个领域都有着非常巨大的应用潜力和前景,特别是在氧还原方面^[64-68]。

3 多孔碳质材料在氧还原中的应用

多孔碳质材料可作为氧还原催化剂的载体或直接作为非金属氧还原催化剂,其性能主要由如下三个方面决定:(1)材料的表面化学组分(包括负载催化剂或掺杂元素等);(2)材料的石墨化程度(即结晶程度);(3)材料的孔结构。上述三方面分别决定了催化材料的本征催化活性,导电性和传质速率。根据不同的性能需求,通过可控合成来调控和整合多孔碳质材料的上述三个特征,是未来多孔炭基氧还原催化材料的研究重点。本节从多孔碳质材料制备手段出发,论述了多孔碳质材料在氧还原反应的作用,涵盖了贵金属催化剂载体到非(贵)金属催化

剂等方面的研究进展,并对未来新型多孔碳质材料用于氧还原催化剂的前景和方向进行了展望。



图3 碳质材料在氧还原中作用示意图

Fig. 3 Schematic diagram of carbon materials' function in ORR.

3.1 负载贵金属多孔炭基氧还原催化剂

以铂、钯、钌等为代表的贵金属负载多孔碳质材料是一类重要的氧还原催化剂。贵金属通常以纳米颗粒的形式负载在多孔炭的表面,与碳原子间并无化学键形成。制备贵金属/多孔炭复合催化剂,最常见的方式有浸渍法和胶体法。浸渍法制备贵金属碳催化剂通常是将粉末状碳基体材料浸渍于金属盐溶液中,在一定条件下加入还原剂生成金属纳米颗粒

负载于碳基体之;胶体法制备贵金属碳催化剂的过程通常包括金属纳米胶体的制备(将金属前驱体还原成纳米颗粒,稳定分散于溶剂中,形成溶胶体系)和将其负载在碳质材料上(将碳基体材料分散于上述金属纳米颗粒的溶胶体系中,利用载体较高比表面积的特性,将金属颗粒吸附于其表面)两个步骤^[69, 70]。除此之外,将贵金属负载于碳质材料上的方法还包括电化学沉积法、溅射法、原位生成法等。

与商业化铂/炭黑催化剂相比,多孔碳质材料具有比表面积高、孔结构可调的特殊优势,在其上负载铂纳米颗粒可得到更小的颗粒尺寸和更高的分散性,因而可以更好地利用其催化活性。将多孔炭与高结晶性纳米碳相复合,则可以进一步提高其导电性,提高其氧还原性能。如以 SBA-15 为模板,以镍-酞菁为碳源,利用浸渍法将其灌注到硬模板中,在氩气气氛下于高温加热,以碳源炭化过程中释放的含碳气体为原料,在制备中孔炭的同时原位生长碳纳米管^[69]。将制备中孔炭-碳纳米管与氯铂酸-丙酮溶液混合,烘干后在氢气气氛下 200 °C 将氯铂酸还原为单质铂,在氩气气氛下升温,除去吸附的氢气,制备出铂负载中孔炭-碳纳米管复合材料氧还原催化剂^[69]。其中负载的铂纳米颗粒直径只有 1.5 nm 左右,且均匀分布在中孔炭的表面(图 4)。

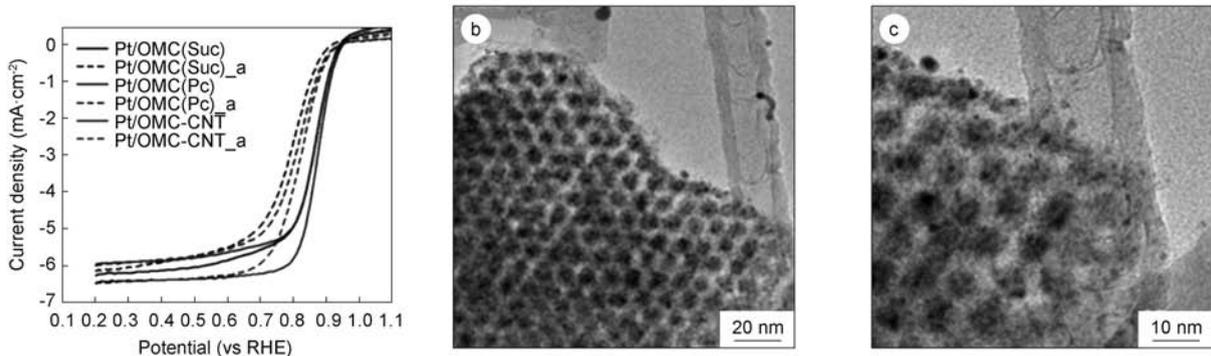


图4 (a) 负载纳米铂颗粒中孔炭-碳纳米管材料的氧还原电流密度曲线与(b, c) TEM 照片^[69]

Fig. 4 (a) Oxygen reduction current densities and (b, c) TEM images of Pt/ordered mesoporous carbon - carbon nanotube catalysts^[69].

与商用铂碳催化剂相比,中孔炭-碳纳米管复合材料作为氧还原催化材料主要有三个优点:(1)铂纳米颗粒均匀分散在中孔炭的表面,增加了与氧气的接触面积,从而提高了氧还原过程中传质速率;(2)高导电性碳纳米管,易将分离的中孔炭颗粒连接起来,形成高导电网络,增加催化剂的导电性,促进氧还原反应的进行;(3)中孔炭中周期性排列的蜂窝状结构,作为物理能垒,起到了抑制铂颗粒团聚的作用,提高了材料的使用寿命。

除此之外,通过浸渍法在中孔炭 CMK-5 内灌注氯铂酸,高温还原后得到铂负载的 CMK-5 催化剂^[70]及负载钯颗粒的多孔炭氧还原催化剂^[71],这些都被认为是一种很好的商用铂碳催化剂代替品。

3.2 多孔炭作为非贵金属催化剂载体

考虑到贵金属的价格,科研人员也开展了大量基于非贵金属氧还原催化剂的研究。常见的非贵金属氧还原催化剂包括铁、钴、镍、锰等金属及其化合物负载的多孔炭,及铁(氮)掺杂、钴(氮)掺杂、铁钴

(氮)共掺杂的多孔炭等。该类材料可通过水热或溶剂热的方式,在碳基底材料上,将金属前驱体转变成化合物,并还原形成金属纳米粒子负载于碳基体表面;或将金属前驱体与碳前驱体(如树脂等)直接混合,高温炭化后,得到金属(化合物)与碳的复合材料,特别是利用该方法也可将金属原子嵌入到碳质材料晶格中,同时在炭化过程中对多孔炭进行非金属掺杂,形成金属-非金属共掺杂以进一步提高氧还原活性。这些基于非贵金属的氧还原催化材料的

活性与其中多孔炭的孔结构、比表面积、活性位性质密切相关。如将过渡金属卟啉化合物(FeTMPPCl、CoTMPP等)作为前驱体灌入有序中孔硅中,在氮气气氛下高温炭化,用氢氟酸除去有序中孔硅模板,得到铁氮掺杂、钴氮掺杂或铁钴氮共掺杂有序中孔碳质材料(图5a)^[72]。该材料具有二维六方有序排列的直径约为10 nm的碳棒所形成有序中孔结构(图5b,c)。

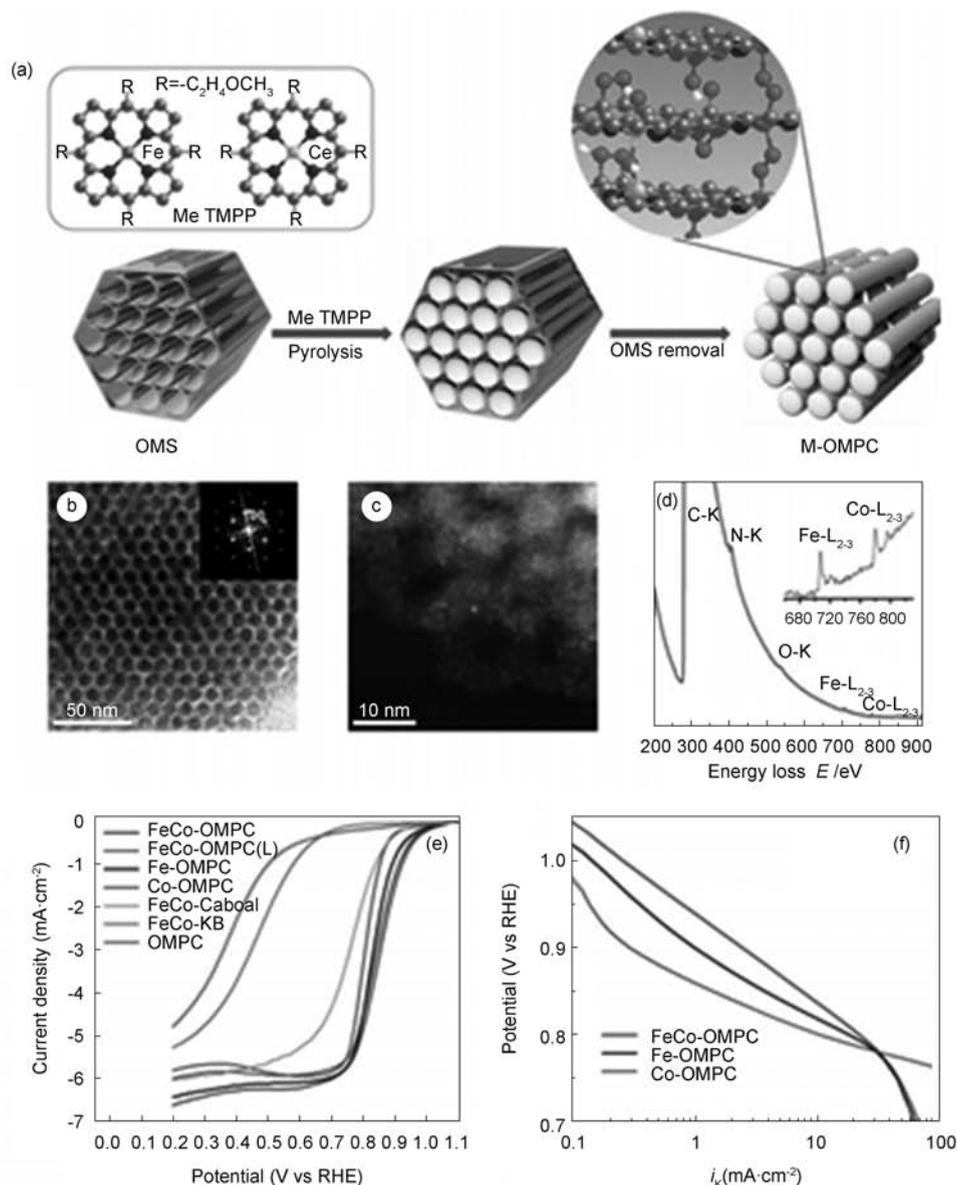


图5 (a) 铁钴氮共掺杂有序中孔碳质材料合成路线示意图, (b) 铁钴氮共掺杂中孔碳质材料的 TEM 照片与(c) HAADF STEM 照片, (d) 图为(c)图中电子能量损失谱图, (e) 不同种材料的氧还原极化曲线与(f) Tafel 曲线^[72]
Fig. 5 (a) Synthetic strategy and (b-d) characterization of transition metal-doped ordered mesoporous porphyrinic carbons catalysts. (e) ORR polarization curves and (f) Tafel plots of different catalysts^[72].

在高氯酸溶液中,经过氧还原电催化实验测试发现,铁钴氮共掺杂有序中孔碳质材料的氧还原化

性能明显优于单金属掺杂有序中孔碳质材料。与商用铂碳催化剂相比,在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下铁钴共掺杂

材料的氧还原电流密度为铂碳催化剂的1.4倍,10 000次循环后,铂碳催化剂的氧还原电流密度下降明显,而铁钴氮共掺杂有序中孔炭催化剂仍能维持较高的电流密度,氧还原电催化路径为一步四电子过程。与金属纳米颗粒负载于多孔炭基体的氧还原电催化材料相比,该材料中金属原子掺杂在中孔炭的碳原子网格,金属原子与碳原子相互作用导致材料表面电子密度分布发生变化,从而形成新的氧还原电催化活性位点,因此极大提高材料的氧还原性能。如当以维生素B12和聚苯胺-铁为前驱体,分别用SBA-15、二氧化硅溶胶与蒙脱土为模板,制备出不同结构的钴氮共掺杂与铁氮共掺杂中孔碳质材料^[73]。在硫酸溶液中,以二氧化硅胶体为模板制备的钴氮共掺杂材料,具有最高的氧还原催化活性(半波电势0.79 V)、高选择性(电子转移数大于3.95)和高稳定性。

过渡金属化合物负载的多孔炭是另一类常见的非贵金属氧还原催化剂。以氧化锰为例,负载于氮掺杂中孔碳质材料表面同样被用于氧还原的电催化过程^[74]。将硝酸锰、高锰酸钾与苯胺水溶液水热处理后炭化,随后利用硫酸刻蚀,得到的氧化锰纳米颗粒直径在5 nm左右,并均匀的分散在中孔炭表面。在KOH氧气饱和水溶液中,氧化锰-氮掺杂中孔碳质材料,与氧化锰颗粒,氮掺杂中孔炭和氮掺杂中孔炭/氧化锰颗粒机械混合物相比,各项氧还原电催化性能均表现优异,其半波电位可达到0.81 V,仅比商用铂/碳催化剂低50 mV(0.86 V),而且其极限扩散电流也与商用铂碳催化剂接近。该催化剂的氧还原电子转移数为3.84,可认为这是一个四电子的氧还原催化过程,同时该材料在循环稳定性与催化选择性测试中依然表现出优异的性能。

由此可见,与铂、钯等贵金属基催化剂相比,尽管非贵金属物质的本征催化活性有限,然而利用多孔碳质材料高比表面积、可控孔结构的特点,可使非贵金属活性物质以小尺寸纳米颗粒或原子掺杂的形式均匀分散于多孔炭表面,从而高效的利用其催化活性,可以取得与贵金属相近的氧还原催化能力。因此,通过进一步的理解非金属催化氧还原的机理,合理的设计多孔炭的孔结构,可能得到和贵金属活性相同甚至更好的廉价非贵金属氧还原催化剂,同时结合其低成本的优势,该类材料很可能取代贵金属用于燃料电池等领域。

3.3 多孔石墨烯和碳纳米管作为催化剂载体

作为碳纳米材料家族的新成员,石墨烯从发现

以来就受到了广泛关注。石墨烯可由多种手段来获得,如以石墨为原料,通过机械剥离,电化学剥离或在溶剂中超声处理,可得单层或少层的石墨烯^[75-80];也可将石墨通过化学处理成氧化石墨,并通过超声剥离处理得到氧化石墨烯,还原后生成石墨烯^[81];或将氧化石墨快速加热,膨胀而得到石墨烯^[82];也可在金属基底上通过化学气相沉积法制备^[83, 84]。这些方法制备的石墨烯材料中,通过氧化石墨烯还原得到的石墨烯,具有丰富的表面官能团,在负载金属纳米颗粒时,可作为成核点,使催化剂高效负载,因而是氧还原催化剂常用的载体材料。

以氯铂酸为铂前驱物,将其溶解于丙酮中,加入由热膨胀法制得的石墨烯粉末中,烘干得到负载有氯铂酸的石墨烯,置于氢气中于高温处理,可将氯铂酸还原为铂。金属铂以纳米颗粒的形式均匀分散在石墨烯的表面,当铂含量为20%时,其粒径为1.5~3.5 nm(图6)^[85]。与商用催化剂相比,负载在石墨烯表面的铂粒径更小,单位质量的催化剂具有更高的电催化活性面积,因此其催化活性更高。同时石墨烯表面大量的官能团,也使得铂颗粒稳定附着在其上,因此其电化学稳定性也更好。经过长电催化循环后(5 000周),铂颗粒尺寸(5.5 nm)仍小于商用催化剂上负载的铂颗粒的尺寸(6.9 nm)。除了铂外,也可以利用类似方法在石墨烯上负载其它的贵金属纳米颗粒,如钯、铂/钌合金等^[86],制备氧还原催化剂。如以乙酰丙酮铂和羰基铁为原料,通过溶剂热法合成直径约7 nm的铂/铁合金微球,将制备的微球与氧化石墨烯共同分散于四氢呋喃中,通过超声处理,可将铂/铁合金微球负载于石墨烯表面,最后通过离心分离,得到复合催化剂^[87]。在酸性电解液中,与负载在炭黑上的合金催化剂及商用铂/碳催化剂相比,负载在石墨烯上的合金催化剂不仅具有更高的催化活性,还具有更好的电化学稳定性。经10 000周的循环伏安扫描后,其催化活性无明显衰减。

利用类似的方法,也可制备非贵金属/石墨烯复合催化剂。如首先将金属钴微球(直径约10 nm)在氧气中氧化得到氧化亚钴/钴的核壳结构,并将其与石墨烯分散液超声混合,实现均匀负载于石墨烯表面得到复合催化剂^[88]。该材料同样表现出较好的氧还原催化能力和较高的电化学稳定性,但是与铂基贵金属相比,其催化活性仍有一定差距。对于其它非贵金属/化合物与石墨烯复合结构,则可通过更多方式来实现。最为常见的是利用水热法,即在氧

化石墨烯还原的同时,将金属盐转化为氧化物或氢氧化物并负载到石墨烯上。如将氧化石墨烯与乙酸钴,在氨气条件下,水热反应得到负载有四氧化三钴纳米颗粒的氮掺杂石墨烯复合材料。所得的四氧化三钴晶体和氮掺杂石墨烯之间以共价键(Co—O—

C或Co—N—C)的形式,具有强相互作用,使其氧还原性能显著提高,与铂碳催化剂相近。同时随着电解液碱性增强,其氧还原能力与铂碳之间的差距进一步减小,而其电化学稳定性保持不变^[89]。

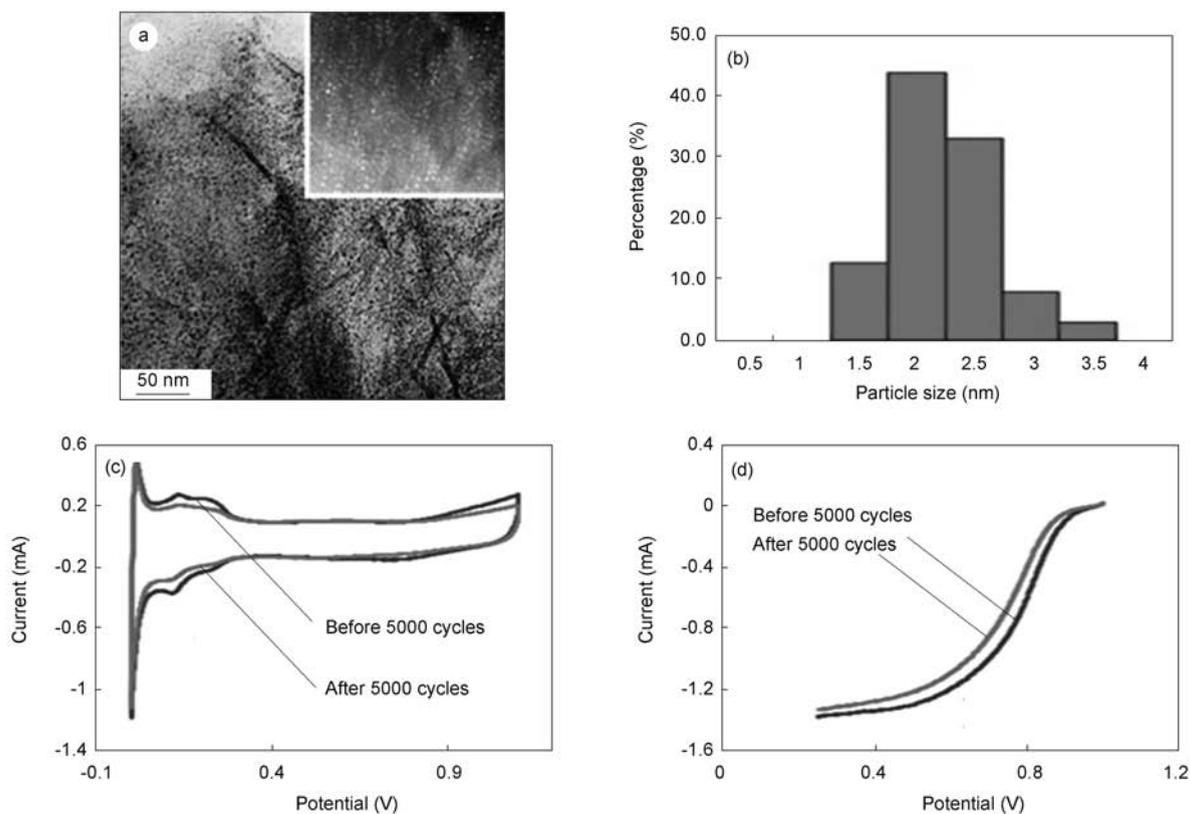


图6 (a)负载铂颗粒的石墨烯材料TEM照片与(b)铂颗粒粒径分布, (c)循环5000周前后的循环伏安曲线与(d)极化曲线^[85]

Fig. 6 (a) TEM image and (b) particle size distribution of Pt-Graphene.

(c) Cyclic voltammety curves and (d) polarization curves of Pt-Graphene before and after 5000 cycles^[85].

与之类似,二元金属氧化物(氧化钴锰, $MnCo_2O_4$)也可由两种金属的乙酸盐,在氨水条件下,与氧化石墨烯,发生水热反应而负载到氮掺杂的石墨烯^[90]。所得金属颗粒均匀分散在石墨烯的表面,三价钴离子部分被三价锰离子所替代,使材料上氧还原活性位的活性增强,因而材料的氧还原催化性能得到提高。除外,在碱性电解液中,该材料还可一步将氧气直接还原成氢氧根离子,因而具有和铂碳催化剂相似的四电子氧还原催化效率。也有报道采用相似的方法来制备氮掺杂石墨烯负载氧化钴镍($NiCo_2O_4$),均匀分散的氧化物纳米颗粒与石墨烯之间也存在类似的强相互作用力,因此也可以得到较高的氧还原催化活性^[91]。

石墨烯可在氧化石墨烯还原的过程中自发形成多孔结构。由于氧化石墨烯在水热还原的过程中逐

渐失去含氧官能团,片层之间的排斥力逐渐变小而发生重叠和自组装,当初始氧化石墨烯浓度足够高时,片层将互相连接形成三维连续网络,即石墨烯水溶胶。将其冷冻干燥,则可在不破坏其微观结构的前提下,得到多孔石墨烯。

利用这一特性,可将金属氧化物纳米颗粒负载到多孔石墨烯上,得到自支撑的氧还原催化剂。如将乙酸铁,吡咯溶解于氧化石墨烯分散液中,水热处理后,可得到多孔石墨烯负载的四氧化三铁纳米颗粒(图7)。水热过程中石墨烯自组装成为大孔三维结构,其孔道尺寸为微米量级,乙酸铁水解生成的四氧化三铁颗粒(约100 nm)均匀分散负载于石墨烯基体上,作为氧还原催化的活性位^[92]。类似的三维石墨烯气凝胶也广泛应用于其它的电化学领域。

另一类典型的高结晶性碳纳米材料是碳纳米

管,除了中孔管外,其孔结构由碳纳米管堆积形成。碳纳米管由于具有高结晶性和一维纳米结构而具有独特的力学、电学和化学性质,这些优异的性能使其在氧化还原方面的应用具有特殊优势。如碳纳米管具有优异的导电性能,其电导率($10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)远高于炭黑材料($10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$);表面缺陷少,可有效避免电化学腐蚀;较高力学强度,可维持氧化还原过程中结构稳定性。然而,碳纳米管的高石墨化结构,也使其表面过于惰性,难以实现与其它碳质材料类似的纳米金属催化剂颗粒的均匀负载。为了解决这个问题,需在表面可控的引入一定数量的缺陷,作为金属颗粒

的沉积位,以实现金属颗粒在碳纳米管表面的高分散性负载。最为常见的方法为碳纳米管的表面氧化处理,在其表面连接含氧官能团为活性位点。较弱的氧化处理即可碳纳米管表面引入官能团,如将碳纳米管在稀硝酸中处理,可在其表面接枝羧基^[93]。而强氧化处理可在碳管表面引入更多种类的官能团,如将碳纳米管在浓硫酸,浓硝酸或其混酸中加热回流,可在其表面引入羟基,羧基和羰基^[94, 95]。以铂/钌复合催化剂为例,在经过表面氧化处理的碳纳米管上,当负载量为 20% 时,可实现小颗粒尺寸(3~5 nm)的高分散性负载(图 8)^[96]。

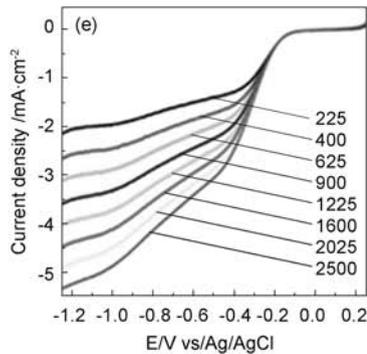
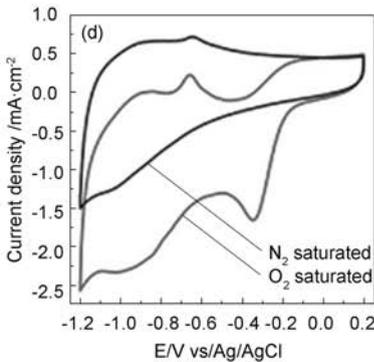
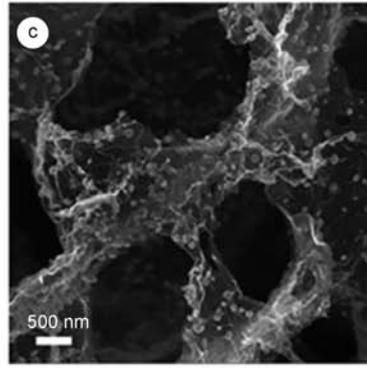
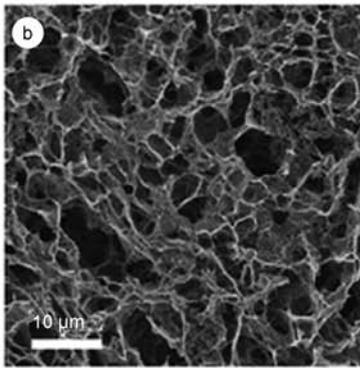
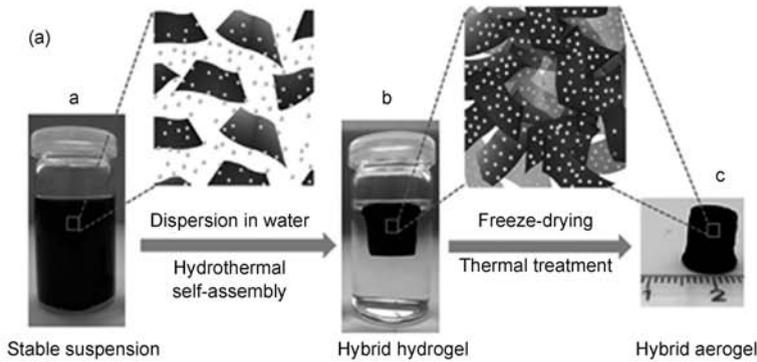


图 7 (a)负载四氧化三铁纳米颗粒三维石墨烯材料的合成路线图与(b, c)SEM 照片, (d)循环伏安曲线与(e)线性伏安扫描曲线^[92]
 Fig. 7 (a)Fabrication process and (b, c) typical SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N}$ -doped graphene aerogel catalyst.
 (d) Cyclic voltammetry curves and (e) Linear sweep voltammetry curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N}$ -doped graphene aerogel catalyst^[92].

在利用强氧化性酸对碳纳米管功能化的基础上,也有报道将碳纳米管用其它方法处理以形成更

多的表面官能团。如将碳纳米管在浓度为高浓度硝酸中预氧化处理,并利用冰醋酸进一步处理,可在其

表面得到更多含氧官能团^[97]。与通常使用高浓度强氧化性酸对碳纳米管的功能化相比,该方法对碳纳米管的破坏更小,碳纳米管结构保持得更完整(图9a-c)。两步的氧化处理不仅可得到结构完整的功能化碳纳米管,也可实现高分散的负载铂金属

纳米颗粒。在面负载量高达 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 铂金属的情况下,催化剂的粒径小于 5 nm ,同时分布均匀(图9)。由于催化剂颗粒尺寸小,分散性好,与商用铂碳催化剂相比,用于燃料电池可以得到更好的性能。

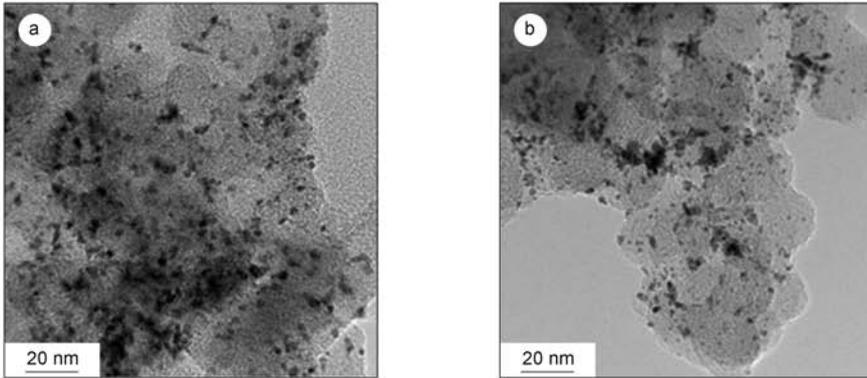


图8 不同铂/钌比例的合金催化剂颗粒负载于氧化处理的碳纳米管壁表面的TEM照片。(a)铂:钌=7:3,(b)铂:钌=5:5^[96]
Fig. 8 TEM images of Pt/Ru-carbon nanotube with different ratios. Pt/Ru: (a)7:3 and (b) 5:5^[96].

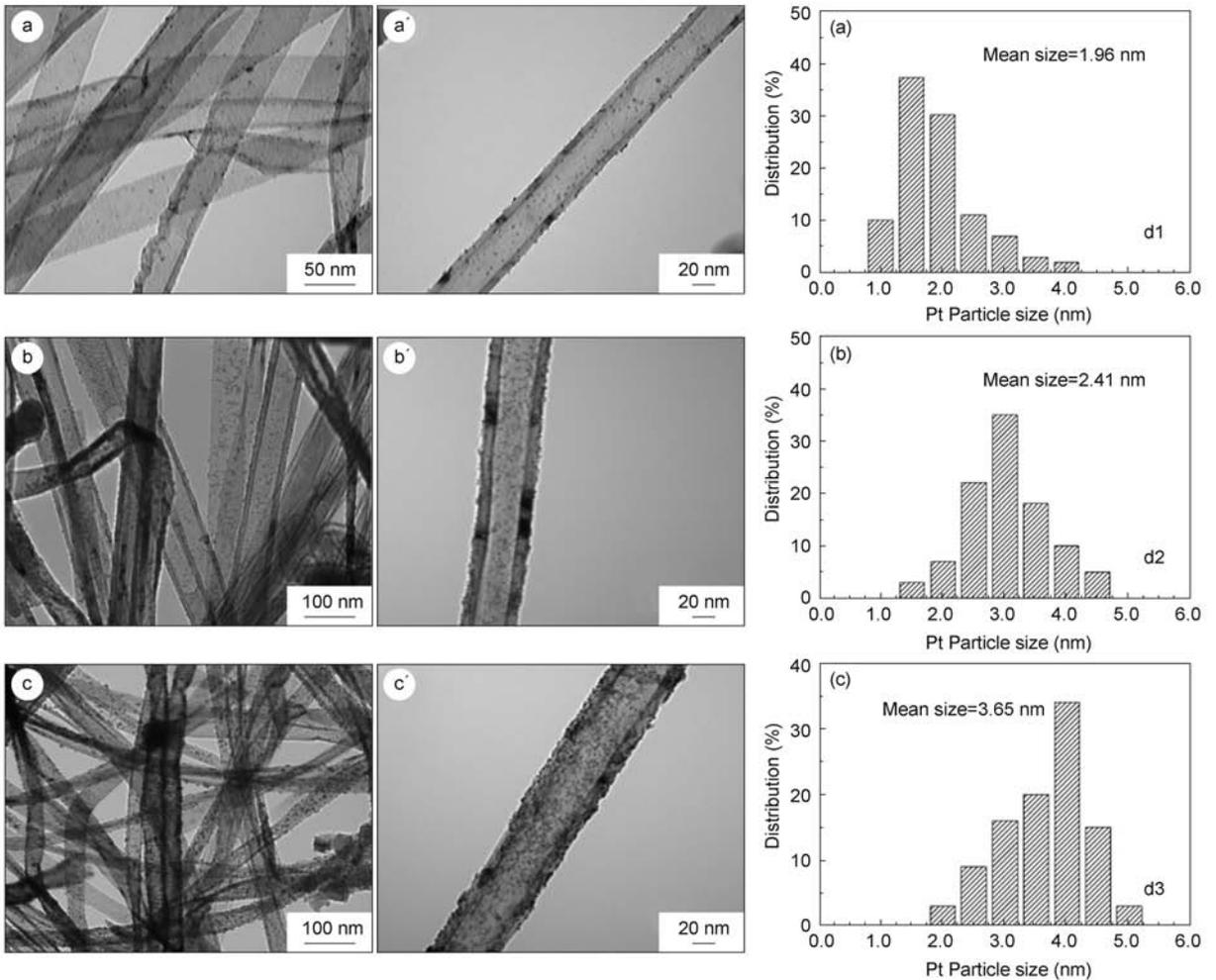


图9 通过两步处理的碳纳米管负载铂纳米颗粒的TEM照片:
(a, a') $0.11 \text{ mg Pt cm}^{-2}$; (b, b') $0.24 \text{ mg Pt cm}^{-2}$; (c, c') $0.42 \text{ mg Pt cm}^{-2}$; (d)不同负载量的铂颗粒的尺寸分布^[97]
Fig. 9 (a-c) TEM images and (d) particle size distribution of Pt-carbon nanotube with different Pt loadings^[97].

碳纳米管除了负载铂、钌、钯贵金属催化剂,近年也逐步开发出了碳纳米管负载的非贵金属催化剂,也发展出了多种与贵金属的液相还原负载不同的新型复合方法,并对于非贵金属材料的氧还原机制进行了详尽的研究。如首先将碳纳米管进行弱氧化处理,在不破坏结构情况下,在表面形成含氧官能团作为催化剂负载的活性位,将其与乙酸钴和氨水共同水热处理,可得到均匀负载在碳纳米管表面氧化亚钴材料(图10)^[59],氨水可对碳纳米管进行氮

掺杂,氧化亚钴以小尺寸纳米颗粒的形式(<5 nm)均匀负载在碳纳米管的表面。其中氧化亚钴纳米颗粒,可通过碳纳米管表上的氮原子形成共价键(Co—N—C),氧化钴与碳纳米管之间的强相互作用,可有效促进两者之间的电子转移,从而提高其对氧还原反应的催化活性。在碱性条件下,该材料可达到与商用铂/碳催化剂相近的氧还原反应催化活性。

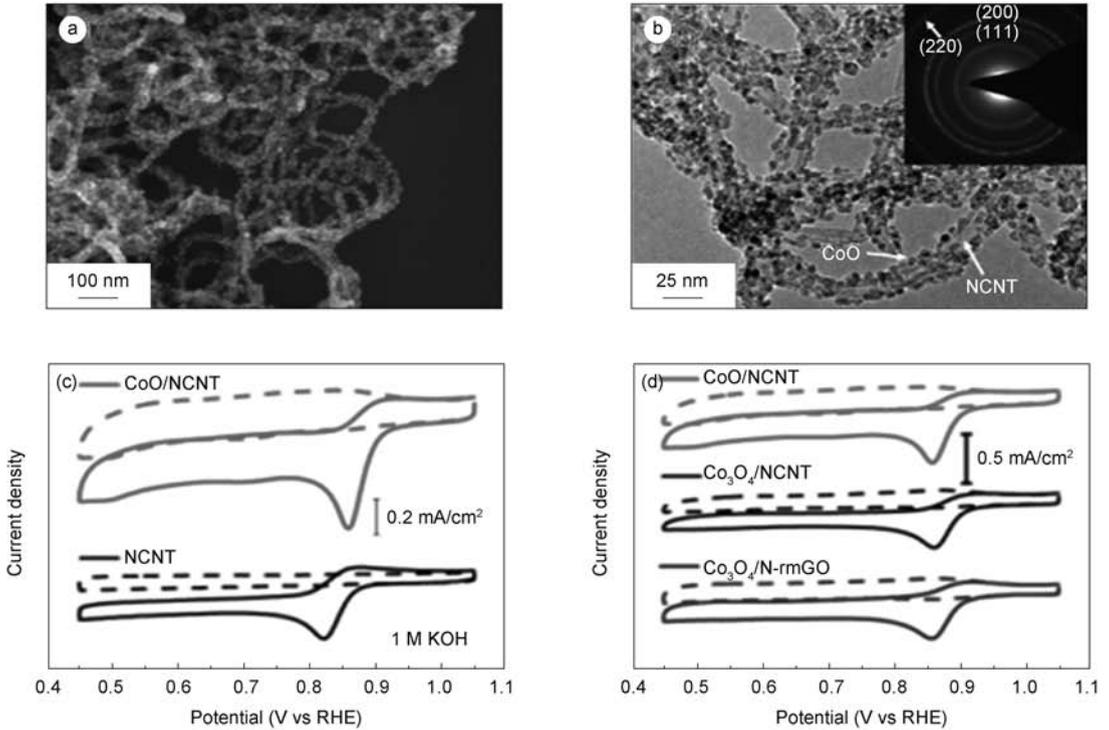


图10 负载于碳纳米管表面的氧化亚钴颗粒的(a)SEM和(b)TEM照片(图b中插图为该复合材料的电子衍射图像), (c, d)不同种材料的循环伏安测试曲线^[59]

Fig. 10 (a) Low magnification SEM and (b) TEM images of the CoO/carbon nanotube hybrid.

Inset in (b) shows an electron diffraction pattern of the hybrid. (c, d) Cyclic voltammetry curves of different catalysts^[59].

3.3 非金属多孔炭基氧还原催化剂

除了负载金属(化合物)作为氧还原催化剂,多孔碳质材料也可掺杂非金属元素而具有氧还原催化活性。氮元素由于具有高电负性,独特电子结构及易于掺杂等特点,是非金属多孔炭氧还原催化剂最常用的掺杂元素。氮掺杂不仅改变碳质材料的表面性质(如酸碱性,亲水性),也会改变材料的电子结构。通过第一性原理计算发现,将氮原子引入到碳质材料中,会降低碳质材料的带隙宽度,提高电子迁移速率^[98]。电子结构的改变会直接影响碳质材料与气相/固相反应体系中界面的电子分布和电荷密度,形成对氧分子的有效吸附,从而产生氧还原活性。最

近也发现某些元素的掺杂还可以改变碳质材料的电子自旋密度,也会对氧还原过程中的化学吸附步骤起到至关重要的影响^[99-101]。Nagaiah等以中孔SBA-15为模板,以聚乙二醇为含氮的碳前躯体,氮气下高温炭化,用氢氟酸除去模板,得到氮掺杂有序中孔碳质材料(图11)^[102]。该材料在透射电镜下,可看到明显的孔道结构(图11a, b)。从图11c中可发现,随着炭化温度的升高,氮掺杂中孔碳质材料的氧还原的起始电位正向移动,同电位下的电流密度逐渐升高。800 °C得到氮掺杂有序中孔炭,其氧还原起始电位为+0.03 V,接近商用铂碳催化剂。

掺杂氮在碳质材料中不同存在形式也会极大影

响其氧还原性能^[103]。在 X 射线光电子谱 (XPS) 中发现,通过在氨气中后处理中孔炭制备的氮掺杂中孔碳质材料中,氮原子共有五种存在形式:吡啶氮 (398.5 eV)、腈类或亚胺类氮 (399.5 eV)、吡咯氮 (400.5 eV)、石墨氮 (401.3 eV) 与氮氧化物 (402-405 eV)。经过试验证实,吡啶氮与石墨氮是具有催化活性的活性位点。氮掺杂中孔炭催化剂主要有四个优点:(1)经高温处理后,其中孔结构更加完整,提高了比表面积,从而提高传质速率,增加催化活性;(2)高温促进中孔炭石墨化程度提高,增加导电性;(3)电负性差异明显碳氮原子相互作用,有效改变电子云结构,为氧还原的电催化过程提供大量活性位点;(4)与金属纳米颗粒的氧还原催化剂相

比,石墨网络中碳氮复合活性位点更加稳定,不会发生团聚,因此催化稳定性较高。

与在碳质材料中引入含氮官能团的氧还原催化剂不同, $g-C_3N_4$ 本身含有大量交替排列的氮原子和碳原子,也可作为非金属催化剂用于氧还原。以有序中孔炭 CMK-3 为催化剂载体,制备出 $g-C_3N_4@CMK-3$ 复合氧还原催化剂 (图 12)^[104]。与纯 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/CMK-3$ 的机械混合材料相比, $g-C_3N_4@CMK-3$ 在碱性溶液中,具有较好的氧还原电催化活性 (图 12c),表现为较低的氧还原起始电位 (图 12d)、优秀的循环稳定性和高的催化选择性 (图 12e, f)。

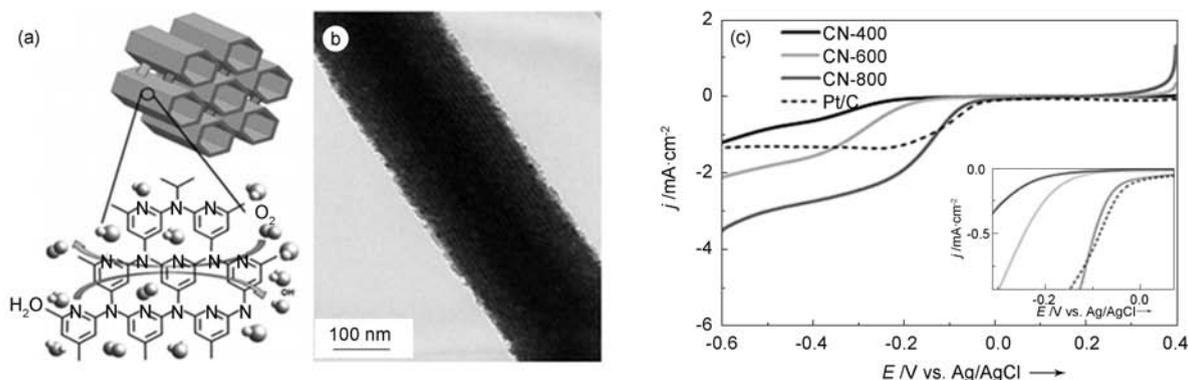


图 11 (a, b) 氮掺杂中孔炭示意图与 800 °C 炭化的氮掺杂中孔炭 TEM 照片, (c) 不同炭化温度 (400、600、800 °C) 材料极化曲线^[102]

Fig. 11 (a) Schematic structure of mesoporous nitrogen-rich carbon catalyst.

(b) TEM image of the mesoporous nitrogen-rich carbon catalyst, pyrolyzed at 800 °C.

(c) Polarization curves of mesoporous nitrogen-rich carbon catalysts pyrolyzed at different temperatures: 400、600 and 800 °C^[102].

该研究也对 $g-C_3N_4$ 的氧还原催化机理进行了理论计算^[104],发现纯 $g-C_3N_4$ 电子转移能力有限,氧还原过程中,二电子转移路径产生 OOH⁻ 中间产物会大量积累,阻碍了氧还原反应的进程,而将 $g-C_3N_4$ 包覆在有序中孔炭表面后,电子转移能力有了明显的提高,变为四电子转移过程,极大的提高了氧还原催化性能。

除了含氮非金属多孔碳质材料外,含磷非金属多孔碳质材料是另一种较为常见的氧还原催化剂。与氮原子相比,磷原子具有类似的价电子结构,但其原子半径更大且给电子能力更强,因此,磷掺杂中孔碳质材料具有很好的氧还原催化性能。将苯酚与三苯基磷混合后,加入 SBA-15 中,在氨气下炭化,制备出磷掺杂有序中孔炭 (图 13)^[62]。通过在氢氧化钠水溶液中对该试样进行循环伏安测试发现,在 -0.19 V 处出现明显的氧还原峰,优于无掺杂有序中孔炭氧还原活性。在催化选择性测试中发现,加

入甲醇后,铂碳催化剂出现明显甲醇氧化峰,氧还原峰消失,而磷掺杂有序中孔炭与无掺杂中孔炭并未受到明显影响。因此磷掺杂中孔碳质材料具有优良的氧还原催化活性与催化选择性。相关机理研究发现未掺杂中孔炭的氧还原路径为二步二电子过程,而磷掺杂中孔碳质材料的氧还原路径为一步四电子过程,且随着有序中孔炭长度的减少,氧还原催化性能进一步提高。

硫掺杂中孔炭基材料是另一种氧还原催化剂。将不同比例二苄基二硫醚 (作为硫掺杂前驱体) 与蔗糖 (作为碳前驱体) 的混合物与硫酸混合后灌入 SBA-15,经空气加热和氨气下炭化处理后,可得到了不同浓度的硫掺杂中孔炭基材料^[105]。该硫掺杂中孔炭结构与无掺杂中孔炭并无明显区别。在 KOH 水溶液中进行氧还原的循环伏安测试时发现,硫掺杂中孔碳质材料比无掺杂的中孔炭有更好的催化效果。对比不同的硫掺杂中孔碳质材料发现,

含—C—S—C—键较多而—C—SO_x—C—键较少的硫掺杂中孔碳质材料有更明显的氧还原催化效果，由此证明硫掺杂中孔炭中起到催化作用的是一C—S—C—键结构。与商用铂碳催化剂对比发现，硫掺

杂中孔碳质材料与商用铂碳催化剂有相当的氧还原催化能力，而其稳定性与催化选择性要优于商用铂碳催化剂。

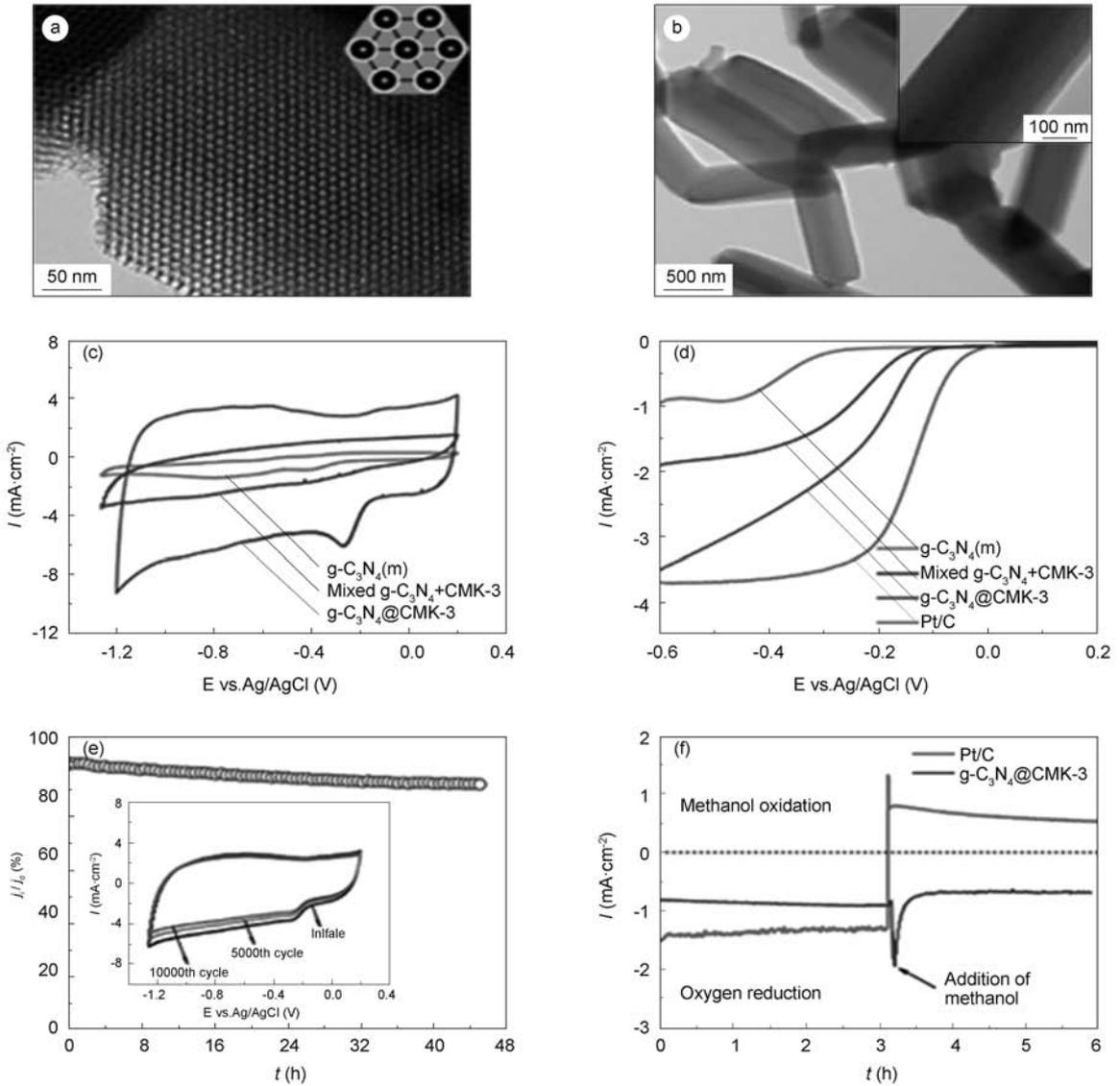


图 12 (a, b) g-C₃N₄@CMK-3 纳米棒的 TEM 照片, (c) 不同材料的循环伏安曲线与 (d) 线性扫描伏安曲线, (e) g-C₃N₄@CMK-3 的循环稳定性测试曲线, (f) g-C₃N₄@CMK-3 与铂碳的催化剂中毒抗性测试曲线^[104]

Fig. 12 (a, b) Typical TEM images of ordered mesoporous g-C₃N₄@CMK-3.

(c) Cyclic voltammetry curves and (d) Linear sweep voltammetry curves of various electrocatalysts.

(e) Cycling stability test of g-C₃N₄@CMK-3. (f) Anti-poisoning effect test of Pt/C and g-C₃N₄@CMK-3^[104].

与上述杂原子掺杂中孔碳质材料类似,也可通过在碳源中引入不同比例 4-羟苯基硼酸,加入 SBA-15 模板微孔炭,氢氟酸清洗并去除多余硼酸,得到不同硼掺杂含量的中孔碳质材料^[106]。透射电镜观察发现,硼掺杂中孔碳质材料微观中孔结构依然保持完好。在氢氧化钾水溶液中对该材料进行氧还原电催化测试发现,适当硼含量(1.3%)的掺杂中孔

碳质材料表现出更优异的氧还原电催化性能。这是由于低硼含量样品中氧还原电催化活性位点较少,高硼含量的样品尽管活性位点多,但比表面积较小,较少的活性位点与较低的比表面积均对电催化性能起到抑制的作用。与商用铂碳催化剂相比,硼掺杂中孔碳质材料的稳定性、催化选择性与抗催化剂中毒性能均更优异。

尽管大量非金属元素掺杂中孔炭已被引入到氧还原的电催化过程中,并均获得了很优异的性能,但各类杂原子在催化过程中起到的具体作用及氧气转变过程,却很少有进行深入的探讨。针对这一问题,Guo 等发现在氮掺杂碳质材料的氧还原催化过程中,活性位点为与吡啶氮相连的具有路易斯碱性的碳原子而非氮原子本身^[107],推测出可能的氧还原步骤如图 14 所示。氧气在氮掺杂碳质材料中,首先吸附在与吡啶氮原子相连的路易斯碱性碳原子上,随后氧气还原过程有两个途径:(1)在活性位点上

发生的一步四电子过程;(2)在多个活性位点上发生的二步二电子过程。在四电子还原过程中,另外两个质子与两个氧原子作用,O—OH 键断裂,形成-OH(图 14 中 D),另外质子与-OH 结合生成水(图 14 中 E)。在二电子还原过程中,被吸附的 O—OH 与一个质子反应,生成 H₂O₂,而 H₂O₂再吸附,与二个质子反应形成水。在两个途径中,具有路易斯碱性的碳原子,在氧气的吸附过程中(第一步),起到了至关重要的作用。

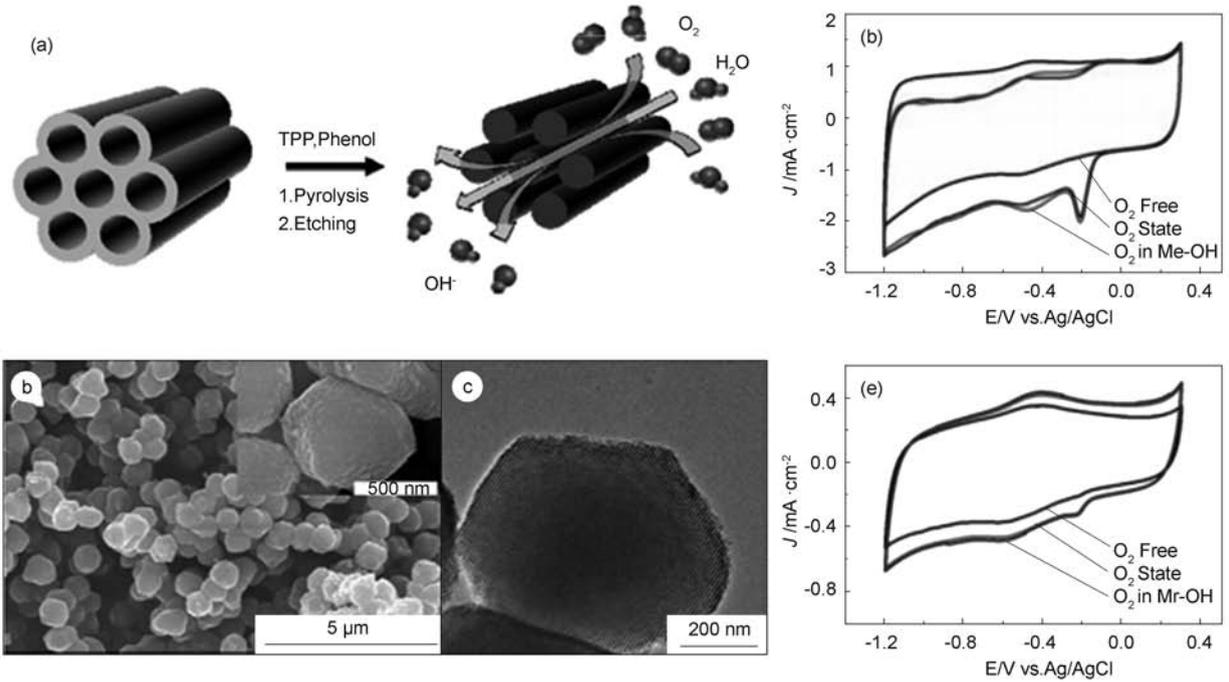


图 13 (a)磷掺杂中孔炭制备示意图, (b)SEM 照片与(c)TEM 照片, (d)磷掺杂中孔炭与(e)无掺杂中孔炭循环伏安曲线^[62]

Fig. 13 (a) Schematic illustration of phosphorus-doped ordered mesoporous carbon preparation; (b) SEM images and (c) TEM image of phosphorus-doped ordered mesoporous carbon; (d) cyclic voltammetry curves of phosphorus-doped ordered mesoporous carbon and (e) undoped ordered mesoporous carbon^[62].

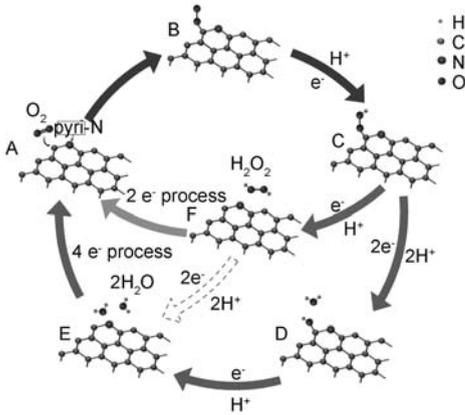


图 14 氮掺杂碳质材料的氧还原路径示意图^[107]

Fig. 14 Schematic pathway for ORR on nitrogen-doped carbon materials^[107].

为了进一步提高非金属催化剂的催化活性,解决多孔碳质材料导电性较差的问题,可将多孔炭与纳米碳质材料复合,以结合两者的优势。如以聚苯乙烯微球为硬模板,F127 为软模板,酚醛树脂为碳前驱体,制备出层次孔酚醛树脂,将其与三聚氰胺和 C₃N₄研磨共混,在氮气气氛下,热处理得到氮掺杂大孔炭-氮掺杂石墨烯复合材料(图 15)^[50],其氧还原催化性能与商用铂碳接近。该氮掺杂大孔炭-氮掺杂石墨烯复合材料,具有如下利于氧还原优点:(1)石墨烯生长于大孔炭颗粒之间,将分散的大孔炭颗粒连接起来,因此该材料具有很好的导电性(图15a-e);(2)具有大孔炭的高比表面积的特点,

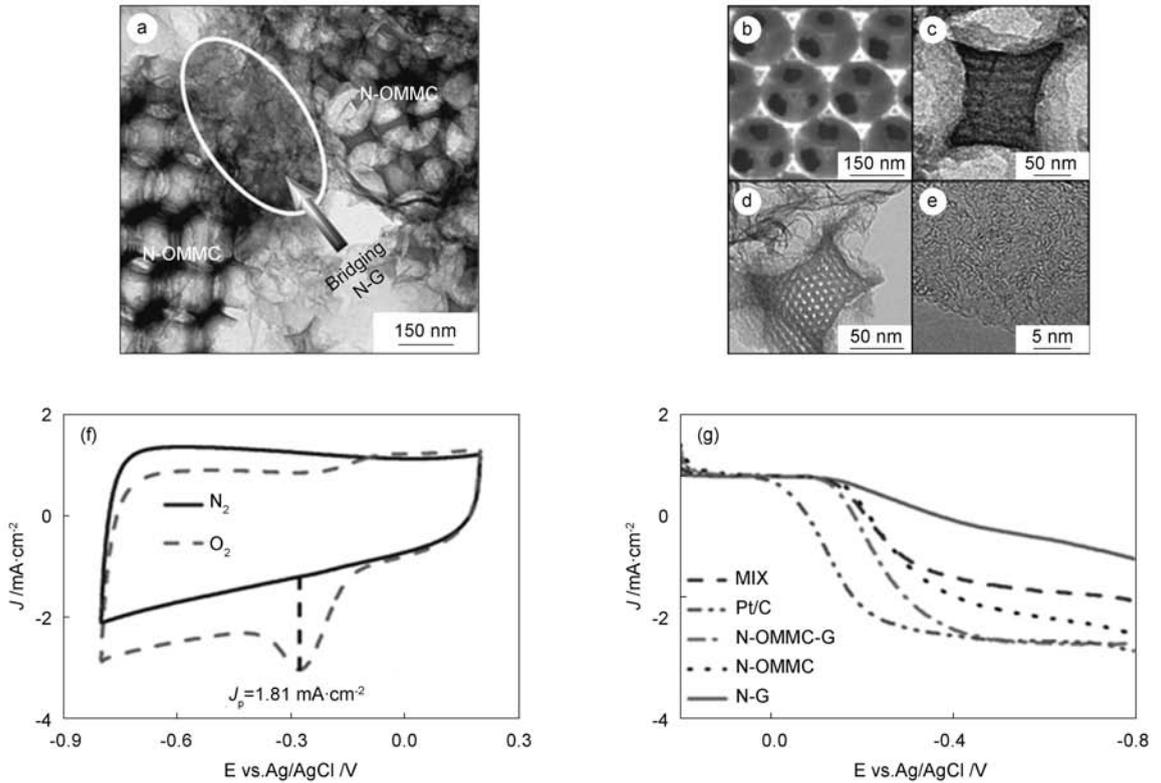


图 15 (a-e)氮掺杂大孔碳-氮掺杂石墨烯复合材料的 SEM 与 TEM 照片与(f)循环伏安曲线, (g)不同材料的线性扫描伏安曲线^[50]
 Fig. 15 (a-e) Synthetic strategy and characterization of nitrogen-doped ordered macro-mesoporous carbon/graphene hybrid.
 (f) Cyclic voltammetry curves of nitrogen-doped ordered macro-mesoporous carbon/graphene hybrid.
 (g) Linear sweep voltammetry curves of different catalysts^[50].

利于氧还原的传质过程; (3) 具有大量均匀分散的含氮活性位点, 因此具有优异的氧还原电催化性能。

4 展望

氧还原反应是多种电化学能量存储与转化装置和器件中的关键电化学反应, 而性能优越的氧还原催化剂是实现常温下氧还原反应的必不可少的要素之一。目前, 常用的商业化氧还原催化剂是以铂、钯等贵金属纳米颗粒为活性材料, 负载于良好的导体表面, 如炭黑等。然而该类商用氧还原催化剂, 氧还原催化性能优异, 但由于价格昂贵, 催化选择性与使用寿命等性能均不太理想, 因此极大地限制了其应用。随着各类新型碳质材料(有序多孔炭、石墨烯与碳纳米管等)的不断发展, 研究的重点从贵金属负载炭黑催化剂, 转移到各类多孔碳质材料的非贵金属甚至完全非金属氧还原催化材料。

各类多孔碳质材料具有独特的微观结构多样性, 比表面积与孔容可以调节, 并可通过改变合成路线, 获得所需的理化性质和表面功能化, 因此成为氧还原催化剂中最为重要材料和研究方向。在这些新

型的氧还原催化剂中, 多孔炭的功能主要有: (1) 通过较大的比表面积来提高反应活性位点的曝露程度, 提高活性物质的利用率, 并通过控制孔结构来提高氧还原反应中反应物和生成物的传质速率; (2) 利用较高的导电性, 弥补金属化合物导电性不足, 促进氧还原电子转移的顺利进行; (3) 利用可调控的多孔结构, 作为物理能垒, 阻止金属纳米颗粒在催化反应过程中团聚, 从而延长催化剂的寿命; (4) 在非贵金属掺杂的碳纳米材料氧还原催化剂中, 杂原子/官能团作为活性位, 提供氧还原活性或与负载的金属化合物形成强相互作用以促进氧气的吸附, 电子转移及脱附过程, 从而提高材料的氧还原活性。因此在非金属掺杂的多孔炭氧还原催化剂中, 杂原子与碳原子产生协同作用, 共同为氧还原提供催化活性。

在未来的研究中, 多孔碳质材料作为非(贵)金属催化剂基体材料, 研究方向包括: (1) 进一步提高催化性能, 如通过多元素掺杂或金属-非金属掺杂所产生的协同效应, 来提高性能。(2) 合理设计多孔结构, 在提高材料比表面积的同时引入充足的大孔或大尺寸的中孔来促进氧还原动力学。(3) 提高材

料的导电性,含有大量微孔和中孔的大比表面积碳质材料,往往含有大量的缺陷,因而导电性与石墨类碳质材料相比会有显著下降。可将多孔碳质材料与高石墨化碳纳米材料(如石墨烯和碳纳米管等)进行结合,在充分发挥多孔炭优势的同时保持较高的导电性。已有研究通过原位生长的方法,将多孔炭与石墨烯或碳纳米管结合^[50, 108],今后应寻找更多的方法来实现调控,进一步优化材料的性能。(4)成本控制。尽管相对贵金属催化剂,新型的非(贵)金属催化材料的成本显著降低,但是相比其它储能器件,价格仍然过高,可能会对材料的产业化造成不利的影响,现阶段这个问题不是非常突出。

近几年发展的基于多孔碳质材料的氧还原催化材料,吸引了越来越多的关注,对于深化氧还原机制的理解和对新型氧还原催化材料的设计都起到积极的促进作用,对于材料的基础研究和应用研究都有深刻的意义。高性能、低成本的氧还原催化剂的成功研发将对燃料电池、金属空气电池等新型高容量的能量存储、转化设备的普及起到极大的推动作用,也将对新型的清洁、可再生能源的充分利用起到促进。

参考文献

- [1] Marković N M, Adžić R R, Cahan B D, et al. Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 377(1-2): 249-259.
- [2] Wang D W, Su D S. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 576-591.
- [3] Wu K H, Wang D W, Su D S, et al. A discussion on the activity origin in metal-free nitrogen-doped carbons for oxygen reduction reaction and their mechanisms[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(17): 2772-2788.
- [4] Zhu Y, Zhang B, Wang D W, et al. Order of activity of nitrogen, iron oxide, and fex complexes towards oxygen reduction in alkaline medium[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(23): 4016-4021.
- [5] Wu K H, Zeng Q, Zhang B, et al. Structural origin of the activity in Mn₃O₄-graphene oxide hybrid electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(19): 3331-3339.
- [6] Zhang Y, Chen C, Peng L, et al. Carboxyl groups trigger the activity of carbon nanotube catalysts for the oxygen reduction reaction and agar conversion[J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 502-511.
- [7] Sun X, Xu J, Ding Y, et al. The effect of different phosphorus chemical states on an onion-like carbon surface for the oxygen reduction reaction [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(17): 2872-2876.
- [8] Zhu Y, Lin Y, Zhang B, et al. Nitrogen-doped annealed nanodiamonds with varied sp²/sp³ ratio as metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Chemcatchem*, 2015, 7(18): 2840-2845.
- [9] Zhong X, Liu L, Jiang Y, et al. Synergistic effect of nitrogen in cobalt nitride and nitrogen-doped hollow carbon spheres for the oxygen reduction reaction [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(12): 1826-1832.
- [10] Liang C, Ding L, Li C, et al. Nanostructured WCx/CNTs as highly efficient support of electrocatalysts with low Pt loading for oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(8): 1121-1127.
- [11] Dillon R, Srinivasan S, Aric A S, et al. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 127(1-2): 112-126.
- [12] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102(1-2): 242-252.
- [13] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345-352.
- [14] Wang J, Zhang Y, Guo L, et al. Identifying reactive sites and transport limitations of oxygen reactions in aprotic lithium-o batteries at the stage of sudden death [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 128: 1-6.
- [15] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, et al. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery [J]. *Science*, 2012, 337(6094): 563-566.
- [16] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A C, et al. Lithium-air battery: Promise and challenges [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2193-2203.
- [17] Li Z, Wu D, Huang X, et al. Fabrication of novel polymeric and carbonaceous nanoscale networks by the union of self-assembly and hypercrosslinking [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 3006-3012.
- [18] Cai L, Chen L, Liang Y, et al. Reactive-template induced in-situ hypercrosslinking procedure to hierarchical porous polymer and carbon materials [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(6): 600-604.
- [19] Li W, Zhou J, Xing W, et al. Preparation of microporous carbon using a zeolite hy template and its capacitive performance [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(3): 620-626.
- [20] Su F B, Zhao X S, Lv L, et al. Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium-form zeolite Y [J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2821-2831.
- [21] Adeniran, Beatrice, Masika, et al. A family of microporous carbons prepared via a simple metal salt carbonization route with high selectivity for exceptional gravimetric and volumetric post-combustion CO₂ capture [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14696-14710.

- [22] Yongde X, Yanqiu Z, Yi T. Preparation of sulfur-doped microporous carbons for the storage of hydrogen and carbon dioxide [J]. *Carbon*, 2012, 50(15): 5543-5553.
- [23] Ouyang Y, Shi H, Fu R, et al. Highly monodisperse microporous polymeric and carbonaceous nanospheres with multifunctional properties [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(3): 4422-4427.
- [24] Li Z, Wu D, Liang Y, et al. Synthesis of well-defined microporous carbons by molecular-scale templating with polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(13): 4805-4808.
- [25] Kyotani T, Nagai T, Inoue S, et al. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(2): 609-615.
- [26] Ma Z, Kyotani T, Tomita A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite [J]. *Chemical Communications*, 2000(23): 2365-2366.
- [27] Li Z, Yuan L, Yi Z, et al. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1301473): 1-8.
- [28] Liang Y, Fu R, Wu D. Reactive template-induced self-assembly to ordered mesoporous polymeric and carbonaceous materials [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1748-1754.
- [29] Zhang C, Wang J T, Li X, et al. Facile preparation, structural control and spheroidization of mesoporous carbons using hydrolyzed water glass as a template [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(8): 848-854.
- [30] Choma J, Jedynek K, Fahrenholz W. Microporosity development in phenolic resin-based mesoporous carbons for enhancing CO₂ adsorption at ambient conditions [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 592-600.
- [31] Liang J, Jingwang Y, Rong X, et al. Partially graphitized ordered mesoporous carbons for high-rate supercapacitors [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(8): 2175-82.
- [32] Sakintuna B, Yurum Y. Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93(1-3): 304-312.
- [33] Xin W, Song Y. Mesoporous carbons; Recent advances in synthesis and typical applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(101): 83239-83285.
- [34] Ting C C, Wu H Y, Vetrivel S, et al. A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic-inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 128(1-3): 1-11.
- [35] SONG Huai-he, LI Li-xia, CHEN Xiao-hong. The synthesis of ordered mesoporous carbons via a template method [J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(4): 374-383.
(宋怀河, 李丽霞, 陈晓红. 有序介孔炭的模板合成进展 [J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(4): 374-383.)
- [36] Dinari M, Mohammadnezhad G, Nabiyan A. Preparation and characterization of nanocomposite materials based on polyamide-6 and modified ordered mesoporous silica KIT-6 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(10): 43098.
- [37] Khabazipour M, Shariati S, Safa F. SBA and KIT-6 mesoporous silica magnetite nanoparticles: synthesis and characterization [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2016, 46(5): 759-765.
- [38] Jun S, Joo S H, Ryoo R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(43): 10712-10713.
- [39] Ryoo R, Joo S H, Kruk M, et al. Ordered mesoporous carbons [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(9): 677-681.
- [40] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(43): 7215-7221.
- [41] Fang Y, Gu D, Zou Y, et al. A low-concentration hydrothermal synthesis of biocompatible ordered mesoporous carbon nanospheres with tunable and uniform size [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(43): 7987-7991.
- [42] Fang Y, Lv Y, Che R, et al. Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: Synthesis and efficient lithium ion storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1524-1530.
- [43] CAI Li-feng, CHEN Lu-yi, WANG Chun-li, et al. Liquid-phase methylene blue adsorption of a novel hierarchical porous carbon aerogel [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(6): 560-565.
(蔡力峰, 陈鹭义, 王春丽. 新型层次孔炭气凝胶的液相吸附性能 [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(6): 560-565.)
- [44] Liang J, Zheng Y, Chen J, et al. Facile oxygen reduction on a three-dimensionally ordered macroporous graphitic C₃N₄/carbon composite electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(16): 3892-3896.
- [45] Liang Y, Wu D, Fu R. Carbon microfibers with hierarchical porous structure from electrospun fiber-like natural biopolymer [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1119): 1-5.
- [46] TANG Zhi-wei, XU Fei, LIANG Ye-ru, et al. Preparation and electrochemical performance of a hierarchically porous activated carbon aerogel /sulfur cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(4): 319-326.
(唐志伟, 徐 飞, 梁业如. 层次孔活性炭气凝胶/硫复合正极材料的制备及其电化学性能 [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(4): 319-326.)
- [47] Xia Y, Li Y, Gu Y, et al. Adsorption desulfurization by hierarchical porous organic polymer of poly-methylbenzene with metal impregnation [J]. *Fuel*, 2016, 170: 100-106.
- [48] Li H, Yuan D, Tang C, et al. Lignin-derived interconnected

- hierarchical porous carbon monolith with large areal/volumetric capacitances for supercapacitor[J]. *Carbon*, 2016, 100: 151-157.
- [49] Liu D, Jia Z, Wang D. Preparation of hierarchically porous carbon nanosheet composites with graphene conductive scaffolds for supercapacitors: An electrostatic-assistant fabrication strategy[J]. *Carbon*, 2016, 100: 664-677.
- [50] Liang J, Du X, Gibson C, et al. N-doped graphene natively grown on hierarchical ordered porous carbon for enhanced oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(43): 6226-6231.
- [51] Wang K, Wang Y, Wang Y, et al. Mesoporous carbon nanofibers for supercapacitor application [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(3): 1093-1097.
- [52] Liu H J, Wang X M, Cui W J, et al. Highly ordered mesoporous carbon nanofiber arrays from a crab shell biological template and its application in supercapacitors and fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(20): 4223-4230.
- [53] Liu H J, Cui W J, Jin L H, et al. Preparation of three-dimensional ordered mesoporous carbon sphere arrays by a two-step templating route and their application for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(22): 3661-3667.
- [54] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, et al. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(46): 11496-11500.
- [55] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [56] Worsley M A, Pauzaskie P J, Olson T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(40): 14067-14610.
- [57] Zhang M, Gao B, Cao X, et al. Synthesis of a multifunctional graphene-carbon nanotube aerogel and its strong adsorption of lead from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(43): 21099-21105.
- [58] Maiti U N, Lee W J, Lee J M, et al. Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(1): 40-67.
- [59] Liang Y, Wang H, Diao P, et al. Oxygen reduction electrocatalyst based on strongly coupled cobalt oxide nanocrystals and carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15849-15857.
- [60] Li X H, Kurasch S, Kaiser U, et al. Synthesis of monolayer-patched graphene from glucose[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(38): 9689-9692.
- [61] Zheng Y, Jiao Y, Ge L, et al. Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(11): 3110-3116.
- [62] Yang D S, Park J, Bhattacharjya D, et al. Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012; 1-5.
- [63] Zhang C, Mahmood N, Yin H, et al. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4932-4937.
- [64] Zhu C, Li H, Fu S, et al. Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(3): 517-531.
- [65] Zhang P, Zhu H, and Dai S. Porous carbon supports: Recent advances with various morphologies and compositions [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(18): 2788-2805.
- [66] Yang S, Zhi L, Tang K, et al. Efficient synthesis of heteroatom (n or s)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(17): 3634-3640.
- [67] Jafri R I, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7114-7117.
- [68] Liu G, Li X, Ganesan P, et al. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 93(1-2): 156-165.
- [69] Cheon J Y, Ahn C, You D J, et al. Ordered mesoporous carbon-carbon nanotube nanocomposites as highly conductive and durable cathode catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2013, 1(4): 1270-1283.
- [70] Joo S H, Choi S J, Oh I, et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles [J]. *Nature*, 2001, 412(12): 169-172.
- [71] Song K, Zou Z, Wang D, et al. Microporous organic polymers derived microporous carbon supported pd catalysts for oxygen reduction reaction; impact of framework and heteroatom[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(4): 2187-2197.
- [72] Cheon J Y, Kim T, Choi Y, et al. Ordered mesoporous porphyrinic carbons with very high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(9): 2715-2715.
- [73] 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*, 2013, 135(43): 16002-16005.
- [74] Tan Y, Xu C, Chen G, et al. Facile synthesis of manganese-oxide-containing mesoporous nitrogen-doped carbon for efficient oxygen reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012,

- 22(21): 4584-4591.
- [75] Edwards R S, Coleman K S. Graphene synthesis: relationship to applications[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 38-51.
- [76] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [77] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [78] Wang G, Wang B, Park J, et al. Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation[J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3242-3246.
- [79] Blake Peter, Brimicombe P D. Graphene-based liquid crystal device[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1704-1708.
- [80] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [81] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [82] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [83] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [84] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [85] Kou R, Shao Y, Wang D, et al. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(5): 954-957.
- [86] Seo M H, Choi S M, Kim H J, et al. The graphene-supported Pd and Pt catalysts for highly active oxygen reduction reaction in an alkaline condition [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(2): 182-185.
- [87] Guo S, Sun S. FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(5): 2492-2495.
- [88] Guo S, Zhang S, Wu L, et al. Co/CoO nanoparticles assembled on graphene for electrochemical reduction of oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(47): 11770-11773.
- [89] Liang Y, Li Y, Wang H, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Material*, 2011, 10(10): 780-786.
- [90] Liang Y, Wang H, Zhou J, et al. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(7): 3517-3523.
- [91] Jin C, Lu F, Cao X, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo₂O₄ spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12170-12177.
- [92] Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22): 9082-9085.
- [93] Lordi V, Yao N, Wei J. Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(3): 733-737.
- [94] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(1-2): 1-24.
- [95] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields[J]. *Advanced Materials*, 1995, 7(3): 275-276.
- [96] Prabhuram J, Zhao T S, Tang Z K, et al. Multiwalled carbon nanotube supported ptu for the anode of direct methanol fuel cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(11): 5245-5252.
- [97] Saha M S, Li R, Sun X. High loading and monodispersed Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for high performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 314-322.
- [98] Strelko V V, Kuts V S, Throrer P A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions[J]. *Carbon*, 2000, 38(10): 1499-1503.
- [99] 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.
- [100] Kim H, Lee K, Woo S I, et al. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(39): 17505-17510.
- [101] Hu X, Li H, Zhang Z. Adsorption and activation of O₂ on nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(21): 9603-9607.
- [102] Nagaiah T C, Bordoloi A, Sanchez M D, et al. Mesoporous nitrogen-rich carbon materials as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(4): 637-641.
- [103] Wang X, Lee J S, Zhu Q, et al. Ammonia-treated ordered mesoporous carbons as catalytic materials for oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(7): 2178-2180.
- [104] Zheng Y, Jiao Y, Chen J, et al. Nanoporous graphitic-C₃N₄ @ Carbon metal-free electrocatalysts for highly efficient oxygen

- reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 20116-20119.
- [105] Wang H, Bo X, Zhang Y, et al. Sulfur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Electrochimica Acta, 2013, 108: 404-411.
- [106] Bo X, Guo L. Ordered mesoporous boron-doped carbons as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(7): 2459-2465.
- [107] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. Science, 2016, 351(6271): 361-365.
- [108] Liang J, Zhou R F, Chen X M, et al. Fe-N decorated hybrids of cnts grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction[J]. Advanced Materials, 2014, 26(35): 6074-6079.

欢迎使用《新型炭材料》网上平台

网址: <http://xxtcl.sxicc.ac.cn>

阅读《新型炭材料》各期文章,了解期刊最新动态,请登陆期刊网上平台。给《新型炭材料》的投稿、审稿全面在网上平台进行,请您认真阅读使用帮助后在线进行注册投稿,审稿专家收到送审 E-mail 提示后在线登陆审稿,谢谢合作。鼓励英文来稿,同等水平下英文文章优先发表。(最好使用普通 IE 内核浏览器进行在线投稿,如使用 Chrome、傲游 3、360 极速版、IE10 等浏览器可能会出现异常情况。)

如有问题请咨询编辑部, Tel: 0351-2025254, E-mail: tcl@sxicc.ac.cn

《新型炭材料》编辑部