

# CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Aerogel by Hydrotalcite Precursor Method as Bifunctional Electrocatalysts

Cong Zhang, Ge Meng\*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing  
Email: \*mengge19890101@126.com

Received: Jul. 2<sup>nd</sup>, 2017; accepted: Jul. 15<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 21<sup>st</sup>, 2017

## Abstract

Oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) are critical paired reactions for both energy conversion and storage. Recently, the research on electrocatalysts for OER/ORR has been focused on the study of easy, cost-effective, and highly active composites as potential alternatives to the precious metal materials (such as Pt, Ru, Ir). In this work, cobalt-aluminum hydrotalcite/graphene aerogels (CoAl-LDH/GA) were fabricated via a facile hydrothermal process, using the electrostatic interaction of single cobalt aluminum hydrotalcite (CoAl-LDH) and graphene oxide (GO). After high temperature calcination process, the cobalt aluminum oxide/graphene aerogel composites (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA) were obtained. The surface properties, microstructure pore size, element content and crystalline phase of the prepared products had been characterized by means of SEM, TEM and XRD, respectively. Results showed that the best catalyst exhibited high activity, which was close to commercial Pt/C and Ir/C catalysts, while the cycle stability was much higher than the commercial one. Therefore, the CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA composite material was a perfect bifunctional electrocatalyst materials.

## Keywords

CoAl-LDH, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Graphene Aerogels, OER/ORR Bifunctional Electrocatalysts

# 水滑石前体法制备CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/石墨烯气凝胶作为双功能电催化剂

张 聪, 孟 格\*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京

\*通讯作者。

Email: mengge19890101@126.com

收稿日期: 2017年7月2日; 录用日期: 2017年7月15日; 发布日期: 2017年7月21日

## 摘要

研究氧还原(ORR)和氧析出(OER)反应的双功能电催化剂, 对于新能源电池的探索和应用有着重要意义。本文利用水滑石前驱体法水热合成了钴铝水滑石/石墨烯气凝胶(CoAl-LDH/GA), 再经过高温煅烧过程, 得到钴铝氧化物/石墨烯气凝胶(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA)。采用SEM、TEM以及XRD对材料的表面特征及微观结构进行了表征, 并考察了该电极材料的电化学性能。结果表明, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA复合材料具有双功能电催化特性, 在碱性电解质中其对OER和ORR都具有优异的催化活性。CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA对ORR的催化活性可与商业Pt/C (20 wt%)相媲美, 且循环稳定性远高于后者, 同时其对OER的循环稳定性也优于商业Ir/C (20 wt%)。

## 关键词

钴铝水滑石, 钴铝氧化物, 石墨烯气凝胶, ORR/OER双功能催化剂

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

现如今, 随着社会的高速发展, 传统的化石燃料已难以满足当前可持续发展的要求, 人们对新能源的开发和探索也日益增多[1]-[8]。燃料电池[9]和金属-空气二次电池作为新能源电池, 引起了研究者的广泛关注。能量转换和存储过程中的氧还原(ORR)和氧析出(OER)反应, 是影响这类新能源电池技术发展的关键部分[10]-[17]。目前, 燃料电池等大多用贵金属Pt、Ir作为OER和ORR反应的催化剂, 但是贵金属价格高昂、稳定性差, 不利于长期的商业化推广[18] [19]。因此, 寻求经济实惠、性能优异、稳定性好的非贵金属催化剂成为电池研究的主要目标之一[20] [21]。

层状双金属氢氧化物(LDH)是一类重要的二维阴离子型层状化合物。它是由层间阴离子与带正电荷的层板有序组装而成, 具有类水滑石的片层结构[22] [23]。与整块LDH材料相比, 剥层后的LDH层板能暴露更多的金属活性位点, 极大地丰富了水滑石在不同领域的应用[24] [25] [26]。以水滑石为前驱体在一定温度下进行焙烧可得到尖晶石型氧化物材料, 该材料具有硬度大、熔点高、稳定性好等优点, 被广泛应用于耐高温材料、锂离子电池和燃料电池等领域[27]。然而, 尖晶石型氧化物属于无机半导体化合物, 作为电极材料时其导电性和结构稳定性并不理想, 极大地限制了它们在电化学反应中的应用。

石墨烯是近年来材料科学领域的新宠, 其特殊的结构和优越的性能引起了人们的广泛关注。石墨烯是具有单原子层厚度的、由碳原子通过sp<sup>2</sup>杂化方式构成的二维晶体材料, 具备比表面积大、导电性好、热导率高等优点[28] [29]。石墨烯气凝胶作为三维网状结构材料, 不仅有效地结合了石墨烯的一系列优点, 而且具有更加优异的机械性能, 孔隙率大、弹性高, 受到了电化学等领域的普遍关注[30]。但是石墨烯本身也存在活性差、容量低等不足, 所以, 如何有效的结合石墨烯及氧化物的电化学特点, 探索出活性高、稳定性好的复合催化剂材料成为了当前研究的热点。

本文以钴铝水滑石(CoAl-LDH)和石墨烯(GO)为前驱体,经水热过程合成了水滑石与石墨烯的复合气凝胶材料(CoAl-LDH/GA),再通过高温煅烧,得到钴铝氧化物/石墨烯气凝胶(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA)。通过测试发现,CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料在碱性电解质中对 OER 和 ORR 的催化活性与贵金属 Pt、Ir 相当,且稳定性更高,可作为优良的电极材料应用于燃料电池、金属-空气电池中。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

可膨胀石墨粉(EG)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;环己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%)、浓盐酸(HCl, 35%~37%)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、九水合硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、尿素(Co(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 28%~30%)、水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 78%~82%)等均为分析纯试剂,购于北京化工试剂厂,使用前未经进一步提纯。实验用水为去离子水。

EL204 分析天平; KQ5200B 型超声波清洗器; TDZ5-WS 型低速离心机; XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪; 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜; Zeiss SUPRA 55 型扫描电子显微镜(SEM); Hitachi H800 型透射电子显微镜(TEM); KSL1100 管式炉; CHI660D 型电化学工作站。

### 2.2. 样品的制备

#### 2.2.1. 单层 Co-Al LDH 的制备

称取 0.582 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.375 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 0.72 g Co(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶于 70 mL 的去离子水中,溶解完全后置于 90 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,于 100°C 条件下反应 24 小时,冷却至室温,用去离子水洗涤至 pH 约为 7.0,在 60°C 条件下干燥,得到碳酸根插层的钴铝水滑石(CoAl-CO<sub>3</sub>-LDH)。然后,取 0.3 g CoAl-CO<sub>3</sub>-LDH 和 63.75 g NaNO<sub>3</sub> 溶于 300 mL 除 CO<sub>2</sub> 的去离子水中,均匀分散后,加入 0.08 mL 浓 HNO<sub>3</sub>,在 25°C N<sub>2</sub> 气氛条件下搅拌,进行离子交换反应 24 小时。再用去离子水洗涤至 pH 约为 7.0,在 60°C 条件下干燥,得到硝酸根插层的水滑石(CoAl-NO<sub>3</sub>-LDH)。取 0.1 g CoAl-NO<sub>3</sub>-LDH,在 N<sub>2</sub> 气氛条件下,于 100 mL 甲酰胺溶剂中搅拌 24 小时。将剥离后的水滑石溶液离心,弃去沉淀物,得到澄清透明的单层 Co-Al LDH 胶体溶液(CoAl-NSs)。

#### 2.2.2. GO 的制备

GO 的制备采用改进的 Hummer 方法。称取 3.0 g EG 和 1.5 g NaNO<sub>3</sub> 至装有 70 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 250 mL 三颈烧瓶中,混合搅拌均匀。再将反应体系置于冰水浴中,缓慢加入 9.0 g KMnO<sub>4</sub> 并不断搅拌。然后,在 40°C 恒温油浴中搅拌 30 min,使其充分反应。接着,向混合液中加入 140 mL 水,搅拌 20 分钟。再加入 500 mL 水,搅拌 20 分钟。最后缓慢加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直至混合溶液呈金黄色。将混合液分别用 30% HCl 洗涤和蒸馏水洗涤直至滤液呈中性,储存 GO 待用(质量浓度约为 8 mg/mL)。

#### 2.2.3. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料及对比样品的制备

首先将 25 mg GO 和 25 mg CoAl-NSs 混合均匀,搅拌 1 小时使其充分复合。离心后,用去离子水洗去甲酰胺溶剂,再将复合物分散在 5 mL 去离子水里。然后向其中加入 5 mL 氨水和 2 mL 水合肼,放入 150°C 烘箱中水热 4 小时,得到氮掺杂复合水凝胶,再通过冷冻干燥得到 CoAl-LDH/GA 复合材料。最后将气凝胶材料放入管式炉中,在 Ar 气氛下经 800°C 高温煅烧 1 小时得到 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料。而对样品 GA 的制备方法与 CoAl-LDH/GA 复合材料相同,没有加入 CoAl-NSs。

### 2.3. 电极的制备和电化学表征

电化学测试采用标准的三电极体系,电解液为 0.1 M KOH 溶液,铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极为

参比电极, 直径为 5 mm 的玻璃碳电极作工作电极。其中, 工作电极是将 5 mg 催化剂材料、1 mg 导电石墨、和 10  $\mu\text{L}$  萘酚加入到 1 mL 乙醇中, 并超声 30 min 使其分散均匀, 然后取 6  $\mu\text{L}$  材料滴在玻璃碳电极上, 烘干后即得。相对于可逆氢电极(RHE)的电势电位, 均可根据能斯特方程进行换算, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,  $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \text{ V}$ 。对于 ORR 反应测试, 电压测试范围为 -1~0 V (vs. RHE), 转速为 1600 r。而对于 OER 反应, 则在电压测试范围为 0~1 V (vs. RHE)的条件下收集相应数据。每次进行电化学测试前, 向溶液中通 15 min  $\text{O}_2$  使溶液中溶解的氧达到饱和状态。最后, 两种反应过程中所得材料的催化性能数据分别与 20 wt% 的商业 Pt/C 和 Ir/C 进行对比。

### 3. 结果和讨论

$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的制备过程如下图 1 所示。单层 Co-Al LDH (CoAl-NSs)样品的制备经过水滑石的合成、离子交换和剥层三个过程, 分别对应  $\text{CoAl-CO}_3\text{-LDH}$ 、 $\text{CoAl-NO}_3\text{-LDH}$  和 CoAl-NSs 胶体溶液三种样品。经过剥层得到的 CoAl-NSs 是带正电的单层材料, 其与带负电的 GO 可在静电作用下复合。之后经水热过程得到了  $\text{CoAl-LDH}/\text{GA}$ , 同时, 氨水和水合肼作为还原剂的使用, 不仅将氧化石墨烯还原为石墨烯, 增加了材料的导电性, 同时也向材料中掺杂氮元素, 提高了其催化活性。最后在 800 $^{\circ}\text{C}$  高温热解过程中,  $\text{CoAl-LDH}$  转变成钴铝氧化物( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), 并负载在石墨烯气凝胶上, 得到  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合催化剂材料。

#### 3.1. 形貌分析

如图 2 所示, 图 2(a)和图 2(b)是  $\text{CoAl-CO}_3\text{-LDH}$  和  $\text{CoAl-NO}_3\text{-LDH}$  样品的 SEM 图, 可看出离子交换前后 LDH 的形貌均为六方片状, 其直径保持在微米尺寸。然后, 将  $\text{CoAl-NO}_3\text{-LDH}$  样品置于甲酰胺中连续搅拌剥层后得到的 CoAl-NSs 胶体溶液为澄清透明粉色溶液, 有丁达尔现象, 如图 2(c)所示。

GA、CoAl-LDH/GA 和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的 SEM 图及光学照片如图 3 所示。图 3(a)是 GA 的 SEM 图, 可看出 GA 具有丰富的孔隙结构, 石墨烯片层相互交联形成 5~10  $\mu\text{m}$  的孔道。从图 3(b)可知, 在  $\text{CoAl-LDH}/\text{GA}$  复合材料中, CoAl-NSs 均匀负载在石墨烯表面, 在经过 800 $^{\circ}\text{C}$  Ar 气氛中煅烧后, 得到  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料(如图 3(c)), 可以看出, 水滑石层板结构塌陷, 石墨烯表面出现许多均匀分布的氧化物颗粒。图 3(d)为  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的光学照片, 经过煅烧过程后气凝胶仍然保持宏观三维结构, 样品近似呈圆柱体, 密度约为 3.9  $\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

同时, 我们对上述材料进行了 TEM 测试分析。如下图 4(a)所示, GA 中的石墨烯呈无序、透明、褶皱的薄纱状, 与 CoAl-NSs 通过静电作用复合后(图 4(b)), CoAl-NSs 以片状负载于石墨烯上。再经过高温煅烧后, 如图 4(c)所示,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米粒子均匀地附着在石墨烯表面, 颗粒呈较规则球状, 直径约为 50~100 nm, 无明显聚集现象。图 4(d)是  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  颗粒的高分辨透射电镜(HRTEM)照片, 可看见清晰的晶格条纹, 条纹间距约为 0.25 nm, 对应  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  晶体的(400)晶面( $d_{400} = 0.247 \text{ nm}$ )。

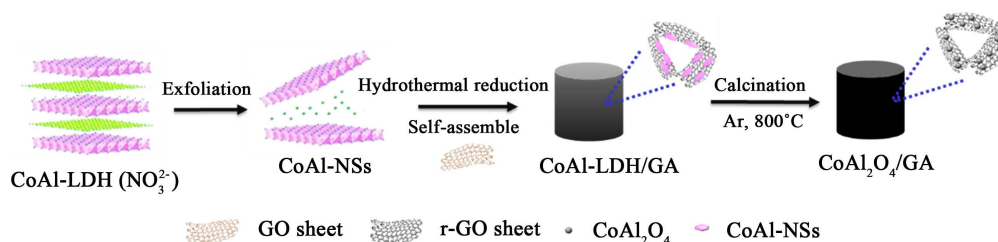
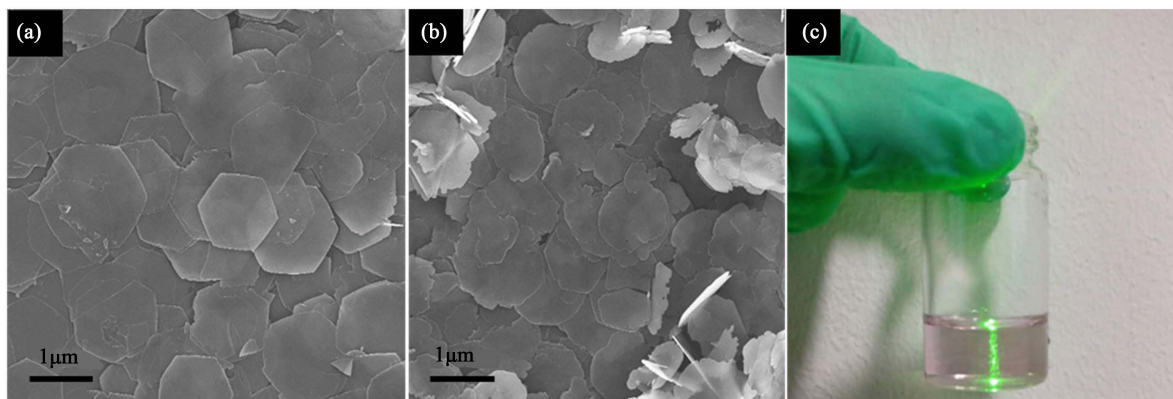


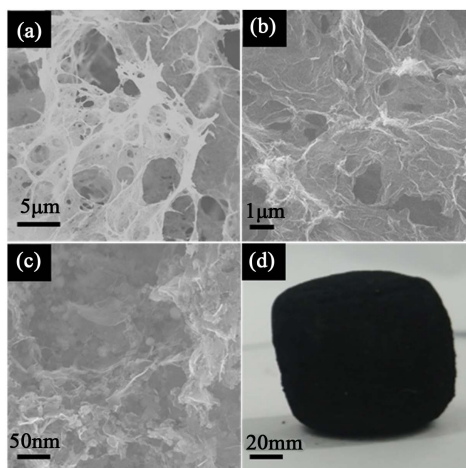
Figure 1. Schematic illustration of the preparation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$

图 1.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合气凝胶材料的合成过程示意图



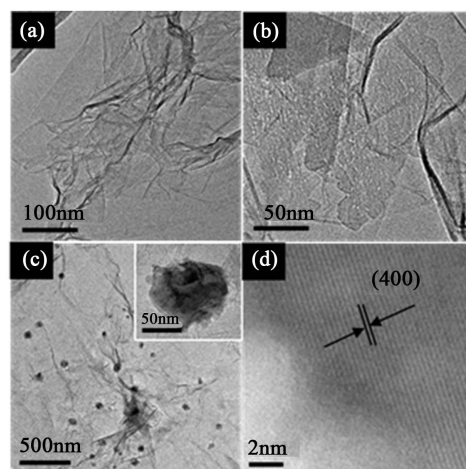
**Figure 2.** SEM image of (a) CoAl-CO<sub>3</sub>-LDH and (b) CoAl-NO<sub>3</sub>-LDH; (c) The Dindal phenomenon of CoAl-NSs colloidal solution

**图 2.** (a) CoAl-CO<sub>3</sub>-LDH 和(b) CoAl-NO<sub>3</sub>-LDH 样品的 SEM 图; (c) CoAl-NSs 胶体溶液的照片



**Figure 3.** SEM image of (a) GA; (b) CoAl-LDH/GA and (c) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA; (d) Optical images of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA

**图 3.** (a) GA; (b) CoAl-LDH/GA 和(c) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 样品的 SEM 图; (d) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料的光学照片



**Figure 4.** TEM image of (a) GA; (b) CoAl-LDH/GA and (c) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA; (d) HRTEM image of oxide particles of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA

**图 4.** (a) GA; (b) CoAl-LDH/GA 和(c) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 样品的 TEM 图; (d) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的 HRTEM 图

### 3.2. 结构表征

之后我们对  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料进行了 XRD 和 EDS 分析, 进一步确定了材料的组成。如图 5(a) 所示, 样品中主要存在 C、N、O、Co、Al 五种元素, 说明在合成过程中, 成功将 N 掺进石墨烯中。图 5(b) 是 GA、CoAl-LDH/GA 和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  三种材料的 XRD 谱图, GA 和 CoAl-LDH/GA 样品在  $24.11^\circ$  处出现衍射峰, 说明在水热过程中氧化石墨烯被还原成为石墨烯, 而 CoAl-LDH/GA 样品又呈现出水滑石的(003)、(006)、(009)三个特征峰, 证明了复合气凝胶材料中 CoAl-LDH 的存在(JCPDS 卡片号 51-0045)。在  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的 XRD 谱图中, 石墨烯的衍射峰发生右移, 这与石墨烯在高温煅烧过程中发生了进一步的还原有关[31]。同时, 在  $2\theta = 31.2^\circ, 36.7^\circ, 43.2^\circ, 59.2^\circ, 67.1^\circ$  等位置出现特征峰, 分别对应  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面, 与尖晶石型  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的标准图谱相吻合(JCPDS 卡片号 44-0160), 表明煅烧过程使水滑石转变成了金属氧化物材料。

### 3.3. 电化学表征

为了更好地研究催化剂的催化性能, 我们采用旋圆盘电极(RDE)在 0.1 mol/L KOH 溶液中对材料进行 ORR 和 OER 测试, 并分别与 20 wt% 的商业 Pt/C、Ir/C 进行对比, 其结果如图 6 所示。在 ORR 测试中,

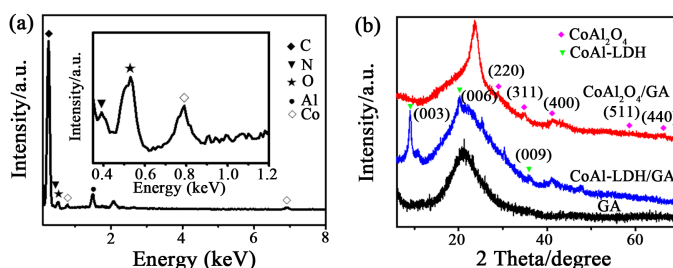


Figure 5. (a) EDS and (b) XRD profiles of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  composites

图 5.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的(a) EDS 分析和(b) XRD 图谱

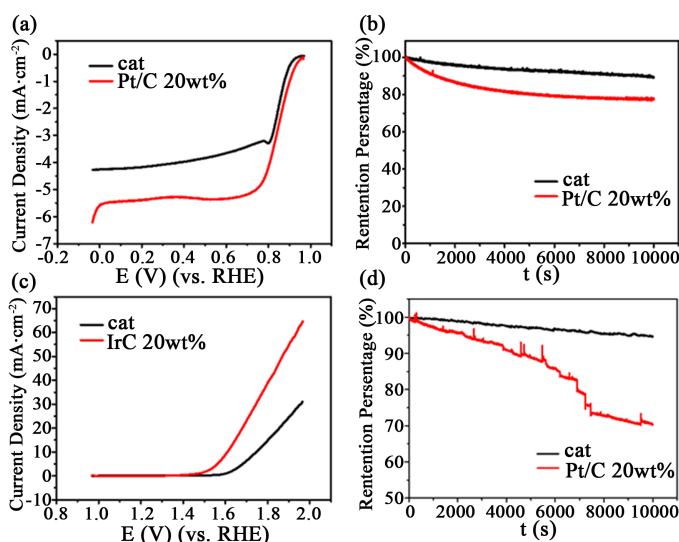


Figure 6. ORR performance of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  and 20 wt% Pt/C in 0.1 M KOH: (a) LSV curves, and (b) Chronoamperometric measurement. OER performance of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  and 20 wt% Ir/C in 0.1 M KOH: (c) LSV curves, and (d) Chronoamperometric measurement

图 6. 在 0.1 M KOH 溶液中对  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  和 20 wt% 商业 Pt/C 进行 ORR 测试: (a) LSV 曲线; (b) 计时电流曲线。对  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  和 20 wt% 商业 Ir/C 进行 OER 测试: (c) LSV 曲线; (d) 计时电流曲线

图 6(a)是线性扫描伏安(LSV)曲线,可看出  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的半波电位约为 0.81 V, 较高于 20 wt% 商业 Pt/C (半波电位为 0.77 V)。同时, 其起峰电位为 0.92 V, 与 20 wt% 商业 Pt/C (起峰电位为 0.93 V) 非常接近, 表现出了较高的催化活性, 说明该复合材料是一种替代 Pt/C 催化剂的潜在材料。之后, 又通过计时电流法测试了  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的催化稳定性(外电压为 0.6 V)。测试结果如下图 6(b)所示, 在进行了 10000s 的循环测试后,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  修饰电极的电流仅降低了 11.1%, 而同样条件下测试的 20wt% 商业 Pt/C 则降低了 22.3%, 说明  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  催化剂具有良好的稳定性。

类似的, 对复合材料进行了 OER 测试, 其结果如下图 6(c)、图 6(d)所示。 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料的起峰电位为 0.61 V, 较高于 20 wt% 商业 Ir/C (起峰电位为 0.50 V), 说明该材料的 OER 催化活性还有待进一步提高。但在计时电流法测试中(外电压为 1.7 V), 经过 10000s 循环测试后, 该材料修饰电极的电流仅下降了 6.2%, 相比于同样条件下的 20 wt% 商业 Ir/C (电流下降 29.5%), 表现出更加优异的循环稳定性。

#### 4. 结论

本工作先将层状 CoAl-LDH 材料剥层, 得到 CoAl-NSs 单片材料, 然后通过静电作用使其与 GO 复合, 接着在水热过程中掺进氮元素并合成水凝胶, 冷冻干燥后得到 CoAl-LDH/GA 材料。该气凝胶疏松多孔, 经过煅烧后得到的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GA}$  复合材料具备优异的双功能电催化性能, 在 ORR 和 OER 反应中催化活性良好, 稳定性较高, 这些都得益于氧化物颗粒在石墨烯表面的均匀负载、氮元素的掺入以及三维石墨烯气凝胶材料的良好导电性与较大的孔隙率等特性。该方法简便易行, 也可以推广到以其他水滑石为前驱体来制备不同尖晶石型金属氧化物与石墨烯的复合材料中, 从而应用在物理、化学、材料科学等不同领域中。

#### 参考文献 (References)

- [1] Zhuang, Z.B., Stephen, A.G., Zheng, J., Glen, R.J., Stavros, C., Dionisios, G.V. and Yan, Y.S. (2016) Nickel Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Hydrogen Oxidation Reaction Catalyst in Alkaline Electrolyte. *Nature Communication*, **7**, Article No. 10141. <https://doi.org/10.1038/ncomms10141>
- [2] Lu, Z.Y., Yang, Q., Zhu, W., Zhu, W., Chang, Z., Liu, J.F., Sun, X.M., David, G.E. and Duan, X. (2012) Hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni-Co-O}$  Super-Capacitor Electrodes with Ultrahigh Specific Capacitance per Area. *Nano Research*, **5**, 369-378. <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0217-2>
- [3] Yang, Q., Lu, Z.Y., Li, T., Sun, X.M. and Liu, J.F. (2014) Hierarchical Construction of Core-Shell Metal Oxide Nanoarrays with Ultrahigh Areal Capacitance. *Nano Energy*, **7**, 170-178.
- [4] Meng, G., Yang, Q., Wu, X.C., Wan, P.B., Li, Y.P., Lei, X.D., Sun, X.M. and Liu, J.F. (2016) Hierarchical Mesoporous NiO Nanoarrays with Ultrahigh Capacitance for Aqueous Hybrid Supercapacitor. *Nano Energy*, **30**, 831-839.
- [5] Xu, Y.T., Xiao, X.F., Ye, Z.M., Zhao, S.L., Shen, R.G., He, C.T., Zhang, J.P., Li, Y.D. and Chen, X.M. (2017) A Cage-Confinement Pyrolysis Route to Ultrasmall Tungsten Carbide Nanoparticles for Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 5285. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00165>
- [6] Shui, J., Du, F., Xue, C., Li, Q. and Dai, L. (2014) Vertically Aligned N-Doped Coral-like Carbon Fiber Arrays as Efficient Air Electrodes for High-Performance Nonaqueous Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Acs Nano*, **8**, 3015-3022. <https://doi.org/10.1021/nn500327p>
- [7] Kim, D.W., Li, O.L. and Saito, N. (2015) Enhancement of ORR Catalytic Activity by Multiple Heteroatom-Doped Carbon Materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 407-413. <https://doi.org/10.1039/C4CP03868A>
- [8] Davari, E., Johnson, A.D., Mittal, A., Xiong, M. and Ivey, D.G. (2016) Manganese-Cobalt Mixed Oxide Film as a Bi-functional Catalyst for Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Electrochimica Acta*, **211**, 735-743.
- [9] 赖渊, 周德璧, 胡剑文, 崔莉莉. 碱性燃料电池 Co-N/C 复合催化剂的电化学性能[J]. 化学学报, 2008, 66(9): 1015-1020.
- [10] Song, F. and Hu, X. (2014) Exfoliation of Layered Double Hydroxides for Enhanced Oxygen Evolution Catalysis. *Nature Communications*, **5**, 4477. <https://doi.org/10.1038/ncomms5477>
- [11] Wu, H., Li, H., Zhao, X., Liu, Q., Wang, J., Xiao, J., et al. (2016) Highly Doped and Exposed Cu(I)-N Active Sites

- within Graphene towards Efficient Oxygen Reduction for Zinc-Air Batteries. *Energy & Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/C6EE01867J>
- [12] Deng, D., Yu, L., Chen, X., Wang, G., Jin, L., Pan, X., *et al.* (2013) Iron Encapsulated within Pod-Like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie*, **52**, 371-375. <https://doi.org/10.1002/anie.201204958>
- [13] Gupta, S., Tryk, D., Bae, I., Aldred, W. and Yeager, E. (1989) Heat-Treated Polyacrylonitrile-Based Catalysts for Oxygen Electroreduction. *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, 19-27. <https://doi.org/10.1007/BF01039385>
- [14] Jasinski, R. (1964) A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature*, **201**, 1212-1213. <https://doi.org/10.1038/2011212a0>
- [15] Lefèvre, M., Proietti, E., Jaouen, F. and Dodelet, J.P. (2009) Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science*, **324**, 71-74. <https://doi.org/10.1126/science.1170051>
- [16] Yin, H., Tang, H., Wang, D., Gao, Y. and Tang, Z. (2012) Facile Synthesis of Surfactant-Free Au Cluster/Graphene Hybrids for High-Performance Oxygen Reduction Reaction. *Acs Nano*, **6**, 8288-8297. <https://doi.org/10.1021/nn302984x>
- [17] Proietti, E., Jaouen, F., Lefèvre, M., Larouche, N., Tian, J., Herranz, J., *et al.* (2011) Iron-Based Cathode Catalyst with Enhanced Power Density in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Nature Communications*, **2**, 416. <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>
- [18] Wang, H., Bo, X., Luhana, C. and Guo, L. (2012) Nitrogen Doped Large Mesoporous Carbon for Oxygen Reduction Electrocatalyst Using DNA as Carbon and Nitrogen Precursor. *Electrochemistry Communications*, **21**, 5-8.
- [19] Zhang, C., Hao, R., Liao, H. and Hou, Y. (2013) Synthesis of Amino-Functionalized Graphene as Metal-Free Catalyst and Exploration of the Roles of Various Nitrogen States in Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy*, **2**, 88-97.
- [20] Wu, G., More, K.L., Johnston, C.M. and Zelenay, P. (2011) High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science*, **332**, 443-447. <https://doi.org/10.1126/science.1200832>
- [21] Shui, J.L., Karan, N.K., Balasubramanian, M., Li, S.Y. and Liu, D.J. (2012) Fe/N/C Composite in Li-O<sub>2</sub> Battery: Studies of Catalytic Structure and Activity toward Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 16654-16661. <https://doi.org/10.1021/ja3042993>
- [22] Wang, J., Song, Y., Li, Z., Liu, Q., Zhou, J., Jing, X., *et al.* (2010) In Situ Ni/Al Layered Double Hydroxide and Its Electrochemical Capacitance Performance. *Energy & Fuels*, **24**, 6463-6467. <https://doi.org/10.1021/ef101150b>
- [23] 孙金陆, 甄卫军, 李进. LDHs 材料的结构、性质及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 610-616.
- [24] 聂宏骞, 侯万国. 层状双金属氢氧化物的剥离方法及其应用[J]. 物理化学学报, 2011, 27(8): 1783-1796.
- [25] Hima, H.I., Xiang, X., Zhang, L., Li, F. and Evans, D.G. (2008) Influence of Cobalt Content on Structure and Composition of Calcined Co-Al Layered Double Hydroxides and Catalytic Property for the Carbon Nanotubes Formation. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **24**, 886-891.
- [26] Ping, J., Wang, Y., Lu, Q., Chen, B., Chen, J., Huang, Y., *et al.* (2016) Self-Assembly of Single-Layer CoAl-Layered Double Hydroxide Nanosheets on 3D Graphene Network Used as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, **28**, 7640. <https://doi.org/10.1002/adma.201601019>
- [27] Itaya, K. and Bard, A.J. (1985) Clay-Modified Electrodes Preparation and Electrochemical Characterization of Pillared Clay-Modified Electrodes and Membranes. *Journal of Physical Chemistry*, **89**, 5565-5568. <https://doi.org/10.1021/j100271a051>
- [28] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [29] Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R.S. (2008) Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, **8**, 3498. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- [30] Lu, P., Xue, D., Yang, H. and Liu, Y. (2013) Supercapacitor and Nanoscale Research towards Electrochemical Energy Storage. *International Journal of Smart & Nano Materials*, **4**, 2-26. <https://doi.org/10.1080/19475411.2011.652218>
- [31] 杨旭宇, 王贤保, 李静, 杨佳, 万丽, 王敬超. 氧化石墨烯的可控还原及结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(9): 1902-1907.



**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)