

电泳沉积制备氧化石墨烯-银电极及其氧还原催化性能

夏 骥 张全生* 郭东莉 李 硕 闵凡奇

(上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: 通过在 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(GO)分散液, 添加 AgNO_3 使氧化石墨烯吸附 Ag^+ 而带正电荷。采用电泳沉积法使 GO 沉积到阴极的玻璃碳电极上, Ag^+ 被电化学还原为单质银, 均匀地分散在 GO 片层当中。通过 AFM、SEM、Raman、XRD 及元素面扫分析对制备电极的形貌、结构进行表征。在碱性环境中进行氧还原测试, 结果表明 GO+Ag 电极的氧还原起始电位较玻璃碳电极最大正移 228 mV, 还原电流密度最大为 $7.564 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是玻璃碳电极的 3.4 倍。通过不同转速下的线性扫描曲线绘制 Koutechy-Levich 图, 计算氧还原反应的电子转移数为 3.3。

关键词: 电泳沉积; 氧化石墨烯; 银; 氧还原

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1305-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.163

Preparation of Graphene Oxide-Silver Electrodes by Electrophoretic Deposition and Its Catalytic Performance for Oxygen Reduction

XIA Ji ZHANG Quan-Sheng* GUO Dong-Li LI Shuo MIN Fan-Qi

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) nanosheets were exfoliated from Graphite Oxide in 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP), and silver nitrate was added, then GO was charged by the silver ions. GO nanosheets were deposited on glassy carbon (GC) electrode by electrophoretic deposition (EPD), the silver ions were electrochemically reduced to silver particles, uniformly dispersed in the GO nanosheets. The modified electrodes morphology and microstructure were characterized by AFM, SEM, Raman, XRD and elemental mapping. The catalytic behavior during oxygen reduction on the modified electrodes was studied in alkaline medium. This research revealed that the onset potential of oxygen reduction on the GO+Ag electrode shifted to the positive direction by 228 mV compared with the GC electrode; the reduction current density on the GO+Ag electrode was found to be $7.564 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is 3.4 times as that of the GC electrode. Using the LSV curves recorded at different rotation rates to construct Koutechy-Levich plots, the electron numbers is 3.3.

Key words: electrophoretic deposition; graphene oxide; silver; oxygen reduction

0 引 言

氧还原反应是一类相当重要的电化学反应, 例如在各种类型的金属空气电池和燃料电池中的阴极

反应总是氧还原反应; 在电解氧化时(比如氯碱工业上), 若采用氧还原反应替代现有的氢析出反应, 理论上可以显著降低电能消耗^[1]。目前铂催化剂的氧还原效果最好, 但是由于其价格昂贵、易中毒等问题

收稿日期: 2013-10-21。收修改稿日期: 2013-12-24。

*通讯联系人。E-mail: zhangquansheng@sit.edu.cn; Tel.: 13916156960

限制了铂催化剂的使用^[2]。相比于其他非铂催化剂,银纳米材料因其可观的四电子氧还原活性以及耐腐蚀性最有可能替代铂催化剂^[3-5]。为了增强其耐久性和催化活性通常将银负载在碳材料上面,这样可以增大材料的比表面积,同时在长期使用中可以减小银纳米材料的团聚问题^[1,6-8]。氧化石墨烯是石墨烯衍生物的一种,与石墨烯不同的是在二维基面和边缘处连有一些含氧基团^[9]。氧化石墨烯的二维平面结构可以作为银的载体,增强其氧还原性能。

电泳沉积(Electrophoretic Deposition)技术广泛应用于工业生产中,具有易自动化、生产效率高等优点。该方法可以在各类基底上进行,如多孔材料、纤维制品等三维结构。沉积过程分为两步,一是带电粒子在电场下定向移动;二是在基底表面沉积^[10]。目前有许多研究采用电泳沉积技术制备石墨烯基纳米材料,应用领域包括储能材料、场发射装置、燃料电池载体、染料敏化太阳能电池、超级电容器以及传感器等^[11-14]。Cheng 等^[15]在异丙醇中超声分散石墨烯,添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使石墨烯带正电荷,在电场作用下使石墨烯有序的沉积到阴极。Xia 等^[16]用相似的方法先沉积一层氧化石墨烯,然后通过化学沉积在氧化石墨烯上修饰多孔 NiO 颗粒制备出 GO-NiO 复合材料。Wu 等^[17]采用一步 EPD 的方法,在氧化石墨烯分散液中添加硝酸镍,氧化石墨烯吸附 Ni^{2+} 带电荷在电场作用下沉降到阴极,同时 Ni^{2+} 还原为单质 Ni,再通过热处理制备出 graphene-NiO 复合材料。

本文通过在 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,添加 AgNO_3 使氧化石墨烯吸附 Ag^+ 而带正电荷。采用电泳沉积法在电场作用下使 GO 沉积到阴极的玻璃碳(GC)电极上, Ag^+ 被还原为单质银,均匀的分散在 GO 片层当中。将制备的氧化石墨烯-银(GO+Ag)电极用于氧还原体系,研究其对氧还原过程的电催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

天然鳞片石墨(过 32 目筛,北京吉兴盛安工贸有限公司);1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,分析纯,上海诺远国际贸易有限公司);浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水、硝酸银(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水为二次蒸馏水。

5500A 原子力显微镜(美国安捷伦科技有限公司);DXR 拉曼光谱仪(美国塞默飞世尔科技公司);S-

3400N 扫描电子显微镜(日本日立公司);GenesysS2U 可编程电源(TDK-lambda 公司);D8 Advance 型 X-射线衍射仪(德国 Bruker AXS 公司);HH-S 数显恒温水浴锅(江苏金坛医疗仪器厂);CHI760 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);ATA-1B 型旋转圆盘电极(江苏江分电分析仪器有限公司)。

1.2 氧化石墨的制备

实验采用 Hummer 法^[18-19]制备氧化石墨:取一干燥烧杯,加入 110 mL 98%的浓硫酸,置于 0 °C 冰水浴当中,在搅拌条件下加入 5 g 天然鳞片石墨(过 32 目筛)、2.5g NaNO_3 ,缓慢加入 15g KMnO_4 ,控制反应温度在 10 °C 以下,搅拌反应 90 min,此为反应低温阶段。然后将上述溶液置于 35 °C 水浴中,搅拌 30 min,此为中温反应阶段。最后升高反应温度至 90 °C,同时缓慢滴加 220 mL 去离子水,搅拌反应 30 min。将反应溶液冷却至 10 °C 以下,加入 6 mL 30%的 H_2O_2 。反应产物用 5% HCl 和去离子水充分洗涤直至滤液中无 SO_4^{2-} (用 BaCl_2 溶液检测),然后在 80 °C 的烘箱中干燥 12 h 以上,放置备用。

1.3 电泳沉积溶液的配制

称取 0.4 g 氧化石墨,加入到 1 L 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,超声剥离 1 h,制成固含量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氧化石墨烯分散液。取一定体积上述溶液稀释成固含量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氧化石墨烯分散液,加入硝酸银,硝酸银浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,超声分散 10 min。

1.4 电泳沉积制备氧化石墨烯-银复合电极

玻璃碳电极(GC, $\Phi=4.4 \text{ mm}$)作为阴极,使用前依次用 6# 金相砂纸和 1.0、0.3、0.05 μm Al_2O_3 研磨粉仔细抛光,并用去离子水超声清洗。镍丝作为阳

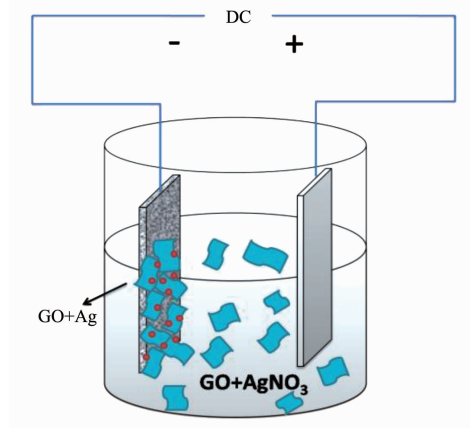


图 1 电泳沉积制备 GO+Ag 复合电极示意图
Fig.1 Schematic illustration for the preparation of GO+Ag electrode by EPD

极,使用前用6#金相砂纸打磨,卷绕成圆盘($\Phi=6$ mm),并用去离子水超声清洗。在40℃水浴的烧杯中加入12 mL已配制的电泳沉积溶液,固定阴阳两极间距5 mm,外加直流电压60 V,电泳沉积2 min。如图1所示,由于氧化石墨烯表面呈电负性,会优先吸附溶液中的 Ag^+ 而带正电荷。在电场作用下表面吸附 Ag^+ 的GO片层定向移动到阴极, Ag^+ 在阴极得到电子转变为单质Ag,同GO片层一起沉积在阴极上,形成以GO片层为骨架,Ag颗粒插层的复合材料。制备的电极为氧化石墨烯-银(GO+Ag)电极。在相同条件下,以硝酸银浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NMP溶液为电泳沉积溶液,制备出银(Ag)电极作为对比样。

1.5 电化学性能测试

电化学测试均采用三电极体系:研究电极为自制复合电极或空白玻璃碳电极;参比电极为Ag/AgCl(饱和KCl溶液)电极;辅助电极为铂丝电极;电解液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液。旋转圆盘测试前溶液通氮气除氧30 min,并在氮气气氛下循环伏安扫描50圈至电极表面状态稳定(扫描范围 $-1.2\sim 0.6\text{ V}$,扫描速率为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。随后通入氧气20 min使溶液处于氧气饱和状态,在氧气气氛下调节不同转速进行线性扫描(扫描范围 $-1.2\sim 0.2\text{ V}$,扫描速率为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 AFM、SEM、Raman 与 XRD 表征

将超声剥离的氧化石墨烯溶液滴涂在云母片上,干燥后进行AFM测试。图2给出了氧化石墨烯的AFM图,其单片直径可达 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,从黑线部分的高度轮廓图可以看到GO片层平均厚度为1.04 nm。通常单层石墨烯片层的厚为0.34 nm,而GO表面含有大量的含氧基团,加上基底及测试环境中水分等影响因素,其厚度会有所增大,文献报道^[20]表面有水分子吸附的单层GO厚度为1.2 nm。

图3中给出了天然鳞片石墨、GO和GO+Ag的Raman谱图, 1351 cm^{-1} 处为石墨D峰,由碳环中 sp^2 原子呼吸振动的模式产生。 1588 cm^{-1} 处的G峰,由碳环和长链中的所有 sp^2 原子对的拉伸运动产生。G峰和D峰都是由 sp^2 化学键振动引起。D峰与石墨的晶粒的尺寸和杂质缺陷有关,纯净的石墨单晶是完全有序的,拉曼光谱只有一个尖锐的G峰。晶体尺寸减小时,长程周期被破坏、无序度增加,

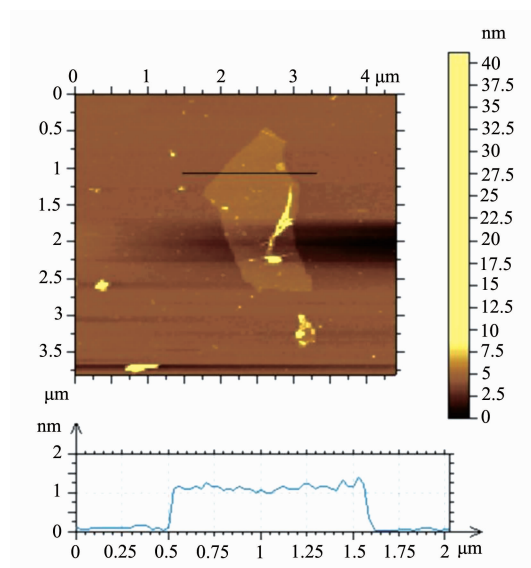


图2 单层氧化石墨烯的AFM图及黑线部分的高度轮廓图

Fig.2 AFM image of single layer GO and height profile of black line

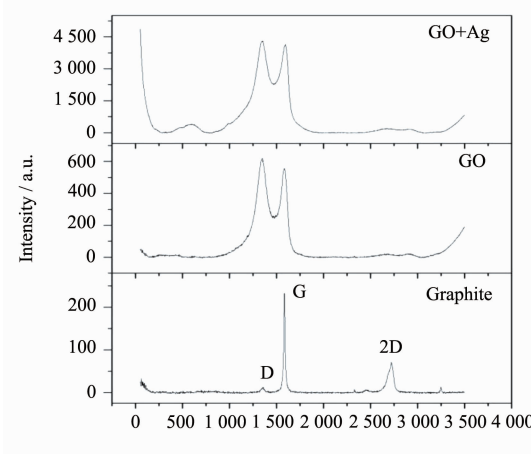


图3 天然鳞片石墨、氧化石墨烯和GO+Ag的拉曼谱图

Fig.3 Raman spectra of Natural flake graphite, GO and GO+Ag

会出现D峰,随尺寸减小强度会增强;同时缺陷的存在也会导致一个很强的D峰。 2722 cm^{-1} 处为石墨的2D峰,对应于无序拉曼模的和频,在完整的石墨晶体和缺陷存在的情况下会有拉曼活性。当样品石墨化程度很低时,2D峰通常很弱、很宽^[21]。从图中可以看到当天然鳞片石墨被氧化成GO后,部分碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化,D峰明显增大;石墨晶体尺寸减小,有序度被破坏,所以2D峰消失。GO+Ag的拉曼谱图同GO的谱图相似,但是峰强度明显增

大,其 G 峰和 D 峰强度约为 GO 的 7 倍。这是因为 Ag 粒子的加入会产生的很强的拉曼增强效应^[22]。

图 4 给出了 GO+Ag 电极和 Ag 电极的扫描电镜照片。可以看到当电解液中不含氧化石墨烯时,制备的电极上 Ag 颗粒无固定形貌,粒径较大且团聚在一起;添加 GO 后 Ag 粒径明显减小,均匀分散在 GO 片层之中。这样的结构增大了 Ag 颗粒的比表面积,提供了更多的反应活性位点,而且在长期使用中可以有效的阻止 Ag 颗粒的团聚,增强电极的耐久性。EDS 表征显示复合材料仅含有碳、氧、银 3 种

元素。元素面扫分析显示了材料中 C、O 以及 Ag 的元素分布,可以看到 GO 同 Ag 颗粒分布均匀。图 5 为 GO+Ag 复合材料的 XRD 谱图,22°左右出现了氧化石墨烯的(002)晶面衍射峰,与纯石墨在 26°左右的晶面衍射峰相比,往小角度偏移,这是由于经过氧化和超声步骤后石墨层间距变大。在 38.3°、44.2°、64.4°、77.4°以及 82.2°分别出现了与 Ag(111)、Ag(200)、Ag(220)、Ag(311)和 Ag(222)对应的特征衍射峰(PDF040783),没有发现银氧化物的衍射峰存在,证实了制备的电极中银是以单质银的形式存在。

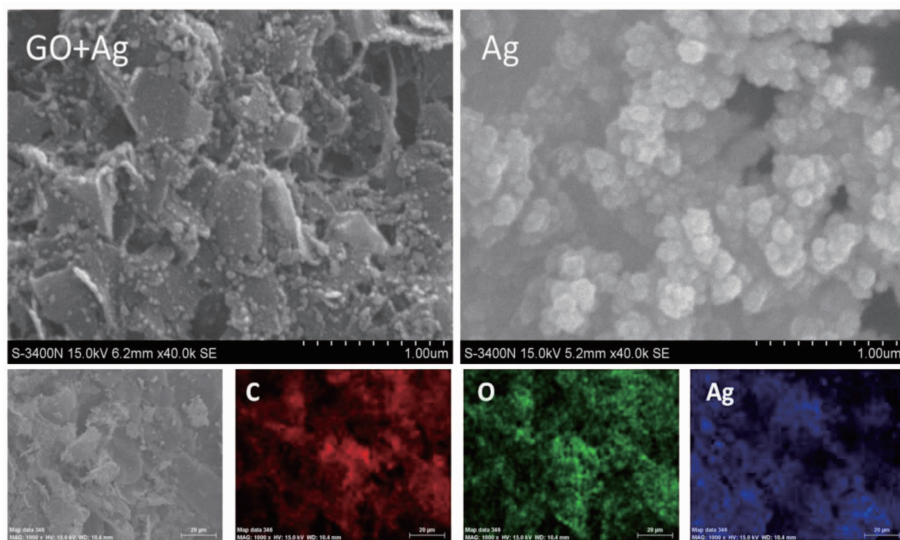


图 4 GO+Ag 和 Ag 的 SEM 图像及 GO+Ag 的元素面扫分析
Fig.4 SEM image of GO+Ag, Ag and elemental mapping of GO+Ag

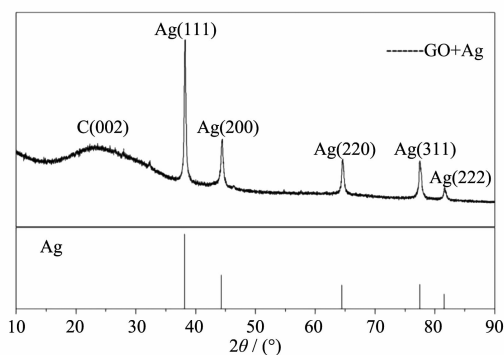


图 5 GO+Ag 的 XRD 表征图
Fig.5 XRD patterns of GO+Ag composite

2.2 电化学活性面积

采用计时电量法对空白玻璃碳电极、制备的 GO+Ag 电极以及 Ag 电极的电化学活性面积进行评估。测试参考以往文献中做法^[23],在 10 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]水溶液中进行,添加 0.1 mol·L⁻¹ KCl 作为支持电解质。测得其电化学活性面积分别为 0.150、

0.144、0.163 cm², 旋转圆盘测试中电流密度采用电化学活性面积进行修正。

2.3 氧还原性能测试

图 6 (a)是 Ag 电极以及 GO+Ag 电极分别在氮气和氧气饱和条件下的循环伏安曲线。当采用 Ag 电极时,在 0.4~0.6 V 范围内出现 3 个阳极峰,分别对应着银表面 Ag₂O 的形成以及 AgOH 和 Ag₂O 颗粒的形成^[6]。在 0.12 V 出现的阴极峰对应着银表面氧化物的还原。位于约 -0.23 V 处为氧在银催化条件下的还原峰,该峰在氮气饱和条件下不出现。当电极中含有氧化石墨烯后,循环伏安曲线发生明显变化,银的氧化还原峰变宽。对比氮气饱和和氧气饱和条件下的循环伏安曲线,可以看到 Ag 电极和 GO+Ag 电极均具有催化氧还原反应的能力。

图 6 (b)为不同条件制备的电极在氧气饱和条件下,转速为 1 600 r·min⁻¹ 时的线性扫描曲线,比较其电位为 -1.0 V 时的还原电流密度 $i_{-1.0V}$ 和氧还原

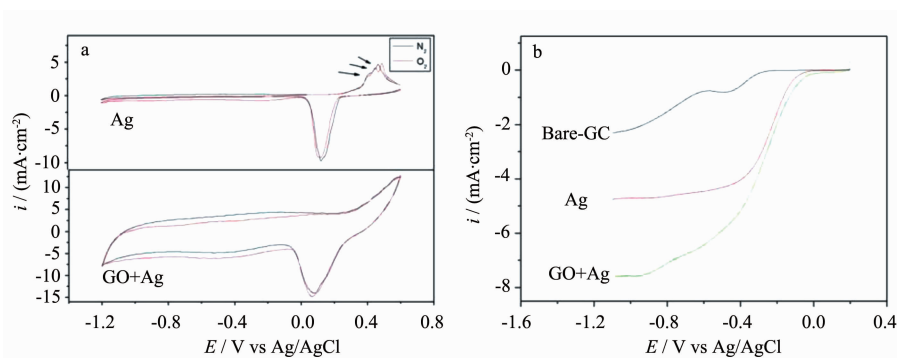


图6 (a) Ag电极和GO+Ag电极在氮气饱和或氧气饱和条件下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中的循环伏安曲线; (b) 空白玻璃碳电极、Ag电极和GO+Ag电极在氧气饱和条件下, 转速为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的线性扫描曲线; 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Fig.6 (a) Cyclic voltammograms recorded at Ag and GO+Ag electrodes in N_2 or O_2 saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solutions; (b) LSV curves recorded on bare GC, Ag and GO+Ag electrodes with a rotation rate of $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; Scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

起始电位 U_{onset} (取电流密度为 $i_{-1.0 \text{ V}}$ 的5%所对应的电位^[24])。图中空白玻璃碳电极 $i_{-1.0 \text{ V}} = -2.186 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $U_{\text{onset}} = -0.297 \text{ V}$, 电流密度远小于沉积有催化材料的电极, 表明玻璃碳电极对氧还原反应的催化能力有限。相比玻璃碳电极, 银对氧的还原反应有着显著的催化作用, 而氧化石墨烯的加入使得催化剂的性能有进一步的提高。Ag电极和GO+Ag电极 U_{onset} 分别为 -0.092 和 -0.069 V , 较玻璃碳电极提高了205和228 mV; $i_{-1.0 \text{ V}}$ 分别为 -5.320 和 $-7.564 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约为玻璃碳电极的2.4倍和3.4倍。对比Ag电极和含有GO的电极, GO的加入使氧还原起始电位提高了23 mV, 电流密度提高了约1.4倍。相比文献中银的(111)单晶面^[7]、一些20%Ag/C材料^[3]、以及纳米银电极^[27]的电流密度均有良好地改善。良好地催化性能可能是源于两个方面: 一是由于GO独特的二维结构, 使银颗粒均匀地分散在GO片层之中, 相比单一的银颗粒拥有更大的反应活性面积; 二是由于氧化石墨烯表面含氧基团同银粒子之间的协同催化作用, 使氧不仅在银表面发生还原, 也有可能在氧化石墨烯片层上发生还原。

我们还对GO+Ag电极工作稳定性进行了测试, 图7中(a)、(b)为GO+Ag电极和Ag电极的时间-电流曲线, (a)、(b)为对应的电流保留百分比。测试中恒定电压 -0.6 V , 电极转速为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。从图中可以看到Ag电极的氧还原电流随时间推移迅速衰退, 而GO+Ag电极则能一直保持一个稳定的氧还原电流。经15000 s后Ag电极上电流保留百分比仅为68.6%, 而GO+Ag电极上电流保留百分比仍有96.0%。

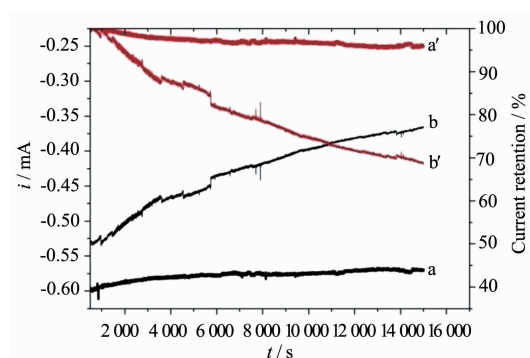


图7 (a)、(b)为GO+Ag电极和Ag电极的时间-电流曲线, (a)、(b)为对应的电流保留百分比

Fig.7 It chronoamperometric curve on (a) GO+Ag, (b) Ag electrode and corresponding percentage of ORR activity retained on (a) GO+Ag, (b) Ag electrode polarized at 0.6 V in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution.

2.4 氧还原反应机理研究

为了进一步研究氧化石墨烯-银复合电极的氧还原机理, 我们测定了不同转速下的线性扫描曲线。根据Koutecky-Levich理论, 旋转圆盘电极上的电极电流方程为:

$$J^{-1} = J_L^{-1} + J_K^{-1} = (B\omega^{1/2})^{-1} + J_K^{-1} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

其中 J 为电流密度, J_K 和 J_L 分别为动力学和扩散限制的电流密度, ω 是电极旋转角速度 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$), n 为氧还原反应中总的电子转移个数, F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_0 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中氧的浓度 ($C_0 = 1.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ν 为溶液粘度 ($\nu = 8.98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 为在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 O_2 的扩散系数 ($D_0 = 1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[25-26]。由 Koutecky-Levich

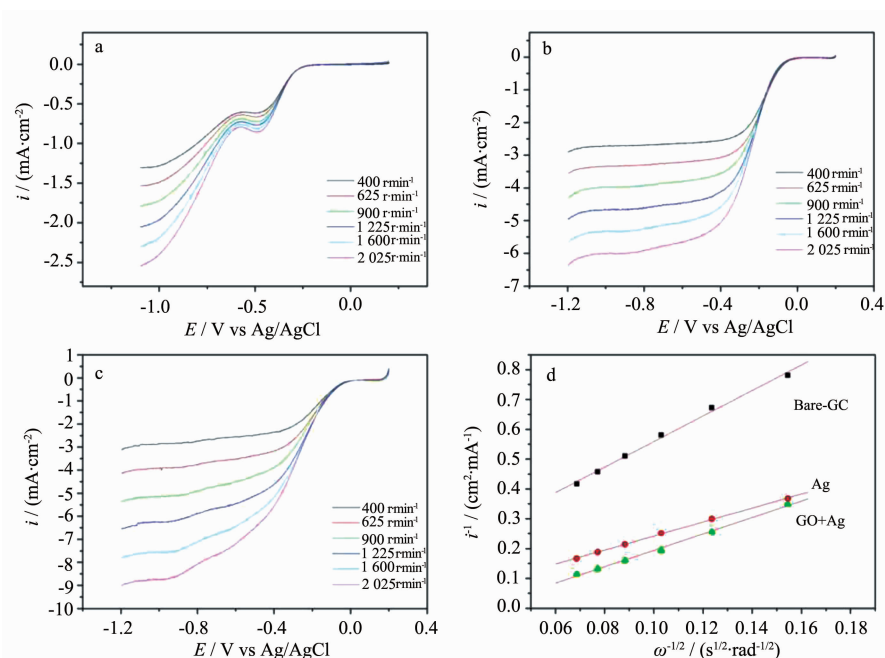


图 8 玻璃碳电极(a)、Ag 电极(b)和 GO+Ag 电极(c)在不同转速下的线性扫描曲线;(d)为不同电极的 Koutechy-Levich 图
Fig.8 LSV curves of Bare-GC(a), Ag(b) and GO+Ag(c) electrodes with different rotation rate; (d) Koutechy-Levich plots of different electrodes

方程, j^1 与 $\omega^{-1/2}$ 成正比, 取不同转速时的电流值作图, 通过公式 (1)、(2) 计算, 可得到总电子转移个数 n 。

图 8a,b,c 分别为空白玻璃碳电极、Ag 电极和 GO+Ag 电极在不同转速下的线性扫描曲线, 及采用 -1.0 V 时对应的还原电流值绘制的 Koutechy-Levich 图。根据图 8b 中斜率计算得到玻璃碳电极、Ag 电极和 GO+Ag 电极上的氧还原电子转移总数分别为 2.12、3.86、3.30。玻璃碳电极表面氧的还原反应为 $2e^-$ 过程, 这与实验数据相吻合。银表面的氧还原反应为 $4e^-$ 过程, 实验测量值偏小。这可能是由于电泳沉积制备的银电极基底为玻璃碳电极, 一部分氧还原反应是发生在玻璃碳表面上的二电子过程, 所以测得的电子转移数偏小^[6-8]。而 GO+Ag 电极上电子转移数为 3.30, 表明在 GO+Ag 电极上发生的可能是四电子和二电子混合过程。这可能和氧化石墨烯表面多样的含氧基团有关。

3 结 论

在 1-甲基-2-吡咯烷酮中超声剥离氧化石墨, 添加 AgNO_3 使氧化石墨烯吸附 Ag^+ 带正电荷, 采用一步电泳沉积法在玻璃碳电极表面沉积氧化石墨烯-银复合材料。对 GO+Ag 复合材料进行 SEM、Raman、

XRD 以及元素面扫表征, 证明所制备的材料为氧化石墨烯同银粒子均匀复合的材料, 银粒子均匀的散布在氧化石墨烯片层之中。氧还原催化性能研究结果表明, 在转速为 $1\,600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 电压为 -1.0 V 时, GO+Ag 电极的氧还原起始电位较玻璃碳电极正移了 228 mV, 较 Ag 电极正移了 23 mV; 还原电流密度最大为 $-7.564\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是玻璃碳电极的 3.4 倍, Ag 电极的 1.4 倍。通过不同转速下的线性扫描曲线绘制 Koutechy-Levich 图, 计算氧还原反应的电子转移数为 3.30, 表明 GO+Ag 表面发生的是四电子和二电子混合过程。

参考文献:

- [1] Xu X H, Tan C, Liu H J, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **696**:9-14
- [2] Guo S J, Zhang S, Sun S H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:2-21
- [3] Blizanac B B, Ross P N, Markovic N M. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**:2264-2271
- [4] Lee C L, Chiou H P, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **12**(11): 1609-1613
- [5] Lu Y Z, Wang Y C, Chen W. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(6): 3033-3038

- [6] Guo J, Hsu A, Chu D, Chen R. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114** (4):4324-4330
- [7] Demarconnay L, Coutanceau C, Léger J M. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**:4513-4521
- [8] Han J J, Li N, Zhang T Y. *J. Power Sources*, **2009**,**193**(2): 885-889
- [9] Compton O C, Nguyen S B T. *Small*, **2010**,**6**:711-723
- [10] Chavez V A, Shaffer M S P, Boccaccini A R. *J. Phys. Chem. B*, **2013**,**117**:1502-1515
- [11] Dickerson J H, Boccaccini A R. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. New York: Springer, **2012**.131-155
- [12] Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **2008**,**28**(7):1353-1367
- [13] WEN Xin-Yu(文新宇), HUANG Zi-Yang(黄紫洋). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(6):1128-1132
- [14] TANG Ze-Kun(唐泽坤), HUANG Huan(黄欢), GUAN Jie(管杰). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28** (11):2401-2406
- [15] Wu Z S, Pei S, Ren W, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21** (17): 1756-1760
- [16] Xia X, Tu J, Mai Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17** (39): 10898-10905
- [17] Wu M S, Lin Y P, Lin C H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 2442-2448
- [18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M. *ACS Nano*, **2010**,**4**(8):4806-4814
- [19] ZOU Zheng-Guang(邹正光), YU Hui-Jiang(俞惠江), LONG Fei(龙飞). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(11):1753-1757
- [20] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,**45** (7):1558-1565
- [21] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**,**97**:187401
- [22] Haynes C L, Mcfarland A D, Duyne R P V. *Anal. Chem.*, **2005**,**77**(17):338A-346A
- [23] Farjami E, Rottmayer M A, Deiner L J. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:15501-15508
- [24] Birry L, Zagal J H, Dodelet J P. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**(5):628-631
- [25] Wu J J, Zhang D, Wang Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**75**:305-310
- [26] Guo S J, Zhang S, Wu L H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:11770-11773
- [27] Singh P, Buttry D A. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:10656-10663