

镍/生物质衍生氮掺杂多孔碳纳米复合材料的 制备及对甲醇氧化反应的电催化

方惠燕¹ 赵敬创¹ 康贤禹¹ 李艳彩^{*,1,2,3}

(¹闽南师范大学化学化工与环境学院,漳州 363000)

(²闽南师范大学,福建省现代分离分析科学与技术重点实验室,漳州 363000)

(³闽南师范大学,污染监测与控制福建省高校重点实验室,漳州 363000)

摘要: 以 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和生物质材料丝瓜络为原料,通过先浸渍后热解的方法制备了低成本的镍纳米颗粒/丝瓜络衍生氮掺杂多孔碳纳米复合材料(Ni/T-dNPCN)。研究复合材料对甲醇的电催化性能,并讨论热解温度对复合材料结构和性能的影响。结果表明,Ni/T-dNPCN修饰玻碳电极(GCE)在碱性条件下对甲醇氧化反应(MOR)具有良好的电催化活性。其中,800 °C煅烧得到的Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE对1 mol·L⁻¹甲醇具有最低的起始电位(0.344 V(vs Ag/AgCl))、最高的催化电流密度(质量活性:1 902 mA·mg_{Ni}⁻¹;比活性:1.61 mA·cm⁻²)和最快的动力学反应过程(Tafel斜率:50.23 mV·dec⁻¹),其催化活性约为商业化Pt/C/GCE的3.92倍。且计时电流测试表明,Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE具有良好的稳定性。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 甲醇氧化反应; 生物质衍生碳; 镍基纳米复合材料; 碱性电解质

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)10-1959-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.188

Ni/Biomass-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanocomposites: Preparation and Electrocatalysis for Methanol Oxidation Reaction

FANG Hui-Yan¹ ZHAO Jing-Chuang¹ KANG Xian-Yu¹ LI Yan-Cai^{*,1,2,3}

(¹College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

(²Fujian Province Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology,

Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

(³Fujian Provincial University Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control,

Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

Abstract: The low-cost nickel nanoparticles/towel gourd derived nitrogen-doped porous carbon nanocomposites (Ni/T-dNPCN) were prepared with $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and towel gourd by impregnation and then pyrolysis. The electrocatalytic performance of the nanocomposites for methanol oxidation reaction (MOR) was studied, and the effect of pyrolysis temperature on its structure and properties was also discussed. The results demonstrated that the Ni/T-dNPCN modified glassy carbon electrode (Ni/T-dNPCN/GCE) exhibited well electrocatalytic activity for MOR in alkaline electrolytes. Among them, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE possessed the best catalytic performance with the lowest onset potential (0.344 V (vs Ag/AgCl)), the highest catalytic current density (mass activity: 1 902 mA·mg_{Ni}⁻¹; specific activity: 1.61 mA·cm⁻²) and the fastest kinetics process (Tafel slope: 50.23 mV·dec⁻¹), its catalytic activity was about 3.92 times that of the commercial Pt/C catalyst modified glassy carbon electrode. And according to the chronoamperometry test, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE displayed good stability.

Keywords: direct methanol fuel cell; methanol oxidation reaction; biomass-derived carbon; nickel-based nanocomposites; alkaline electrolyte

收稿日期:2022-03-03。收修改稿日期:2022-07-14。

国家自然科学基金青年项目(No.219051250)和福建省科技厅自然科学基金面上项目(No.2020J01802)资助。

*通信联系人。E-mail: liyancai@mnnu.edu.cn

0 引言

为了解决日益严重的能源危机和环境污染问题,研究人员专注于开发新型能源。其中,直接甲醇燃料电池(DMFCs)因其燃料来源丰富、能量转换能力强、运行温度低、环境污染小等优点而备受关注^[1]。DMFC作为一种能量转换系统,其主要的反应是发生在阳极的甲醇氧化反应(MOR)。目前最先进的MOR电催化剂是贵金属催化剂,尤其是Pt和Pt基纳米材料^[2]。但是,在MOR过程中,会产生CO反应中间体,吸附在Pt表面,引起中毒效应,导致催化性能迅速下降。此外,贵金属较为稀缺、价格昂贵,加上其耐用性低、稳定性差,严重限制了其商业应用^[3]。因此,开发效率更高、成本更低、稳定性更好的MOR电催化剂对推动DMFCs的商业化进程至关重要。

非贵金属,尤其是过渡金属镍基催化剂成本低,且具有优异催化性能、良好的稳定性及抗CO中毒能力^[4],是催化剂材料的理想候选者。通常,金属催化剂的活性取决于活性金属位点的暴露程度,缩小金属纳米粒子的尺寸是提高其催化活性的理想策略^[5]。但是,当镍纳米颗粒尺寸较小时,在MOR电催化反应中易发生团聚,从而导致镍纳米颗粒的尺寸变大、性能下降。研究表明,将金属与载体结合,设计高效的负载型金属纳米颗粒催化剂,利用金属-载体相互作用,可以提高金属纳米颗粒的分散性,并且在电催化过程中能有效减少纳米颗粒的团聚^[6]。用优秀的碳材料作为纳米颗粒的载体,不仅可以固定纳米颗粒以提高催化剂的稳定性,而且为颗粒沉积提供导电表面,可以提高材料的导电性,进而提高材料的性能^[7]。碳负载的镍基材料作为储能应用的新兴纳米材料之一,在MOR催化方面表现出较好的应用潜力。Sun等^[8]用液相激光烧蚀(LPLA)技术将镍纳米颗粒嵌在还原氧化石墨烯(rGO)上制备Ni/rGO催化剂,其催化活性高,稳定性好。也可通过掺杂杂原子的方式提高碳负载镍基催化剂的稳定性。例如:Wu等^[9]通过热解镍配位的聚苯胺-聚乙烯醇水凝胶制备了嵌入氮掺杂碳基体的镍纳米晶体(Ni/N-C复合材料),通过氮掺杂碳材料的电子效应,既能促进电子转移,提高催化剂的导电性,又能限制镍纳米颗粒团聚以提高催化剂的稳定性。

生物质衍生的碳材料来源丰富、绿色环保,引起了广泛关注。目前,生物质衍生碳材料在电化学

传感器领域已有了大量的研究(如天然苹果^[10]、废弃豆腐渣^[11]、猕猴桃^[12]和柚子皮^[13]等),也有研究将丝瓜络衍生碳材料应用到能源转换领域中。2018年,Wang等^[14]以丝瓜络为原料,制备了一种氮掺杂的蜂窝状超薄多孔碳,并作为硫纳米颗粒载体,该复合材料用作锂硫电池阴极材料时,放电容量衰减率较小。生物质衍生碳材料的多孔结构不仅能丰富活性位点,还能运输反应相关物质(包括反应物和气泡),提高催化反应动力学^[15-18]。此外,生物质材料中含有一定量的氮元素和大量的营养物质运输管道,成为合成氮掺杂多孔碳材料的绝佳选择。因此,生物质衍生碳材料有望作为一种优良的催化剂载体,在燃料电池催化剂中得到广泛应用。

我们采用丝瓜络作为碳源,通过先浸渍后热解的方法,合成了低成本的镍纳米颗粒/丝瓜络衍生氮掺杂多孔碳纳米复合材料(Ni/T-dNPCN),采用多种表征技术对其进行表征。利用电化学方法研究复合材料的电化学及电催化性能,并探讨碳化温度对Ni/T-dNPCN/GCE电化学性能的影响。结果表明,最佳碳化温度为800℃,Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE具有优异的电化学及电催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

10% Pt/C购自阿拉丁试剂有限公司,萘酚(C₁₀H₇OH)购自Sigma-Aldrich,四水合乙酸镍(Ni(Ac)₂·4H₂O)、氯化钾(KCl)、氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl)、甲醇(CH₃OH)均购自西陇化工股份有限公司。所有化学试剂均为分析纯,使用前无需进一步纯化。实验中用水均为超纯水。

1.2 Ni/T-dNPCN的合成

首先对丝瓜络进行前处理,除去可溶性物质。过程如下:先将丝瓜络于6 mol·L⁻¹ HCl中浸泡24 h,再将其转移到6 mol·L⁻¹ KOH中浸泡27 h,然后转移到超纯水中浸泡7 h,最后转移到装有0.2 mol·L⁻¹ Ni(Ac)₂·4H₂O的烧杯中浸泡10 h。

然后将处理好的丝瓜络样品进行高温热解:将其转移到瓷方舟并置于管式炉中,在流动的N₂气氛下,以5℃·min⁻¹的升温速率加热至800℃并保持3 h,然后自然冷却至室温,得到黑色样品。将黑色样品研磨成粉末,命名为Ni/T-dNPCN₈₀₀。在600、700和900℃下碳化的材料分别命名为Ni/T-dNPCN₆₀₀、Ni/T-dNPCN₇₀₀和Ni/T-dNPCN₉₀₀。

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss supra55, 德国, 蔡司光学仪器(上海)国际贸易有限公司, 测试电压为 20 kV)、透射电子显微镜(TEM, JEM 2100 F, 日本, 在电子加速电压为 200 kV 下测试)、高角度环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM, FEI Tecnai G2 F30, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司)用于分析复合材料的结构形态、粒径和组成。样品的 N_2 吸附-脱附表征在 100 °C 下脱气后采用 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪(美国, 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司)进行。X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 日本, Rigaku, 表征条件: 辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 波长为 0.154 1 nm, 2θ 范围为 $3^\circ \sim 80^\circ$, 工作电压为 40 kV, 电流 40 mA)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250xi, 美国, 赛默飞世尔科技元素分析, 表征条件: 辐射源为 Al $K\alpha$ 射线(1 486.6 eV), 系统真空度低于 1.0×10^{-7} Pa)、电感耦合等离子体发射仪(ICP-OES, Agilent 720ES, 澳大利亚, 安捷伦科技(中国)有限公司)分别用于分析晶体结构、相纯度和表面元素组成及氧化态分析。

1.4 电化学测试

复合材料的电化学测试在 CHI 650C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上完成, 采用三电极系统。Ag/AgCl($3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl)和铂丝分别用作参比电极和辅助电极。将 1 mg Ni/T-dNPCN 或 10% Pt/C、990 μL 超纯水和 10 μL 5% Nafion 溶液混合并超声处理 30 min 以获得均匀的黑色悬浮液。然后移取 4 μL 悬浮液滴涂在预处理的玻碳电极(GCE, $\Phi=3$ mm)上, 自然晾干, 得到工作电极(记为 Ni/T-dNPCN/

GCE 或 Pt/C/GCE)。

电化学活性面积(ECSA)用循环伏安(CV)法在 $-0.10 \sim 0$ V(vs Ag/AgCl)电位范围内, 以不同扫速(5、10、15、20 和 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)测试计算。电化学阻抗谱(EIS)在 0.55 V(vs Ag/AgCl)、 $1 \sim 10^5$ Hz 频率范围内测试。CV 曲线在 $0 \sim 0.80$ V(vs Ag/AgCl)电压范围内测试, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计时电流测试($I-t$)在 0.60 V(vs Ag/AgCl)下进行。

2 结果与讨论

2.1 Ni/T-dNPCN 的表征

利用 SEM 和 TEM 研究了不同碳化温度下得到的 Ni/T-dNPCN 的形貌。如图 1A 所示, Ni/T-dNPCN₆₀₀ 基本保持丝瓜络的原始多通道结构。随着碳化温度的升高, 丝瓜络原始结构逐渐被破坏, 材料逐渐断裂, 变成较细碎的块状结构(图 1B~1D)。较大倍数的 SEM 显示, Ni/T-dNPCN₆₀₀(图 1E)的表面比较光滑, 分散少量的镍纳米颗粒; Ni/T-dNPCN₇₀₀(图 1F)的表面粗糙且均匀分布细小的镍纳米颗粒; 当碳化温度为 800 °C 时, 嵌入碳材料的镍纳米颗粒明显变大, 分布均匀, 还可以清晰地观察到材料的多孔结构(图 1G); 当碳化温度升高至 900 °C 时, Ni/T-dNPCN₉₀₀ 碎裂成不规则的块状, 断面更加明显, 镍纳米颗粒的尺寸进一步增大(图 1H)。

通过 TEM 和 EDS(能量色散 X 射线谱)元素映射图进一步观察 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的表面形貌和组成, 如图 2A 所示, 其表面具有丰富的孔结构。多孔结构可增加材料的比表面积, 同时有助于相关反应物质(包括反应物和气泡)的转移, 从而改善反应动力学性

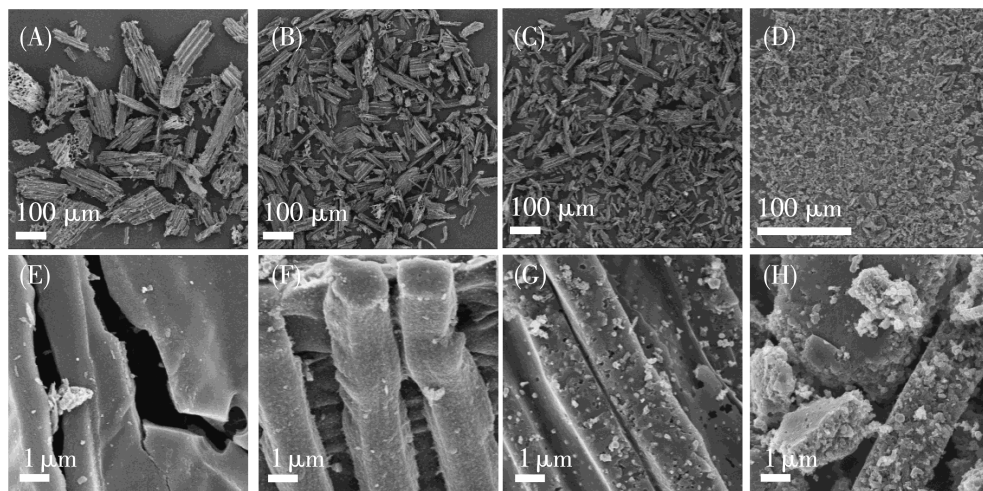


图1 (A、E) Ni/T-dNPCN₆₀₀、(B、F) Ni/T-dNPCN₇₀₀、(C、G) Ni/T-dNPCN₈₀₀和(D、H) Ni/T-dNPCN₉₀₀的SEM图

Fig.1 SEM images of (A, E) Ni/T-dNPCN₆₀₀, (B, F) Ni/T-dNPCN₇₀₀, (C, G) Ni/T-dNPCN₈₀₀, and (D, H) Ni/T-dNPCN₉₀₀

能^[17-18],因此 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 有望成为性能优良的电催化剂。高倍 TEM(HRTEM)图显示 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 中镍纳米颗粒具有良好的结晶性,其晶格间距为 0.196 和 0.204 nm(图 2B),与面心立方结构的纯 Ni(111)晶面的标准值(PDF No.01-087-0712)相匹配^[9]。从 TEM 图中统计 Ni 的粒径分布,如图 2C 所示, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 中 Ni 纳米粒子的平均粒径为 69.84 nm。图 3A~3F 分别为 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的 HAADF-STEM 和元素映射图,可以看出 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 复合材料中共含有 C、O、N、Ni 四种元素,说明成功掺杂了氮元素。此外,氮和氧元素主要分布在镍纳米颗粒周围,这有助于增强杂原子与镍原子之间的电子效应,同时防止镍纳米颗粒发生团聚,进而提高催化剂稳定性。

通过 N₂ 吸附-脱附测试研究了 Ni/T-dNPCN 的 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积和孔径分布情况,如图 4A 所示,所有样品在高压区域都呈现出

带有磁滞回线的 IV 型等温线^[19],证实了介孔结构的存。图 4B 为孔径分布曲线,样品的孔径范围为 2~160 nm,集中在 5~35 nm,说明分级孔隙的存在。已有研究表明,以介孔为主的分级多孔结构有利于电荷转移和传质,因此有利于提高材料的催化活性^[20]。

表 1 列出了 Ni/T-dNPCN 的 BET 比表面积和平均孔径。随着热解温度的升高, BET 比表面积会因高温造成的烧结而下降^[21]。 Ni/T-dNPCN₆₀₀ 孔径和比表面积分别为 7 nm 和 162 m²·g⁻¹。 Ni/T-dNPCN₇₀₀ 的比表面积增大(202 m²·g⁻¹),可能是由于 700 °C 热解后其表面变粗糙,孔洞增多,孔径变小,平均孔径为 4 nm,因而比表面积变大。当热解温度为 800 °C 时, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的孔径略增大,平均孔径为 5 nm,比表面积有所减小(174 m²·g⁻¹)。当温度增加至 900 °C 时,比表面积急剧下降(121 m²·g⁻¹),并且平均孔径明显增大(9 nm),可能是过高的热解温度导致碳骨架

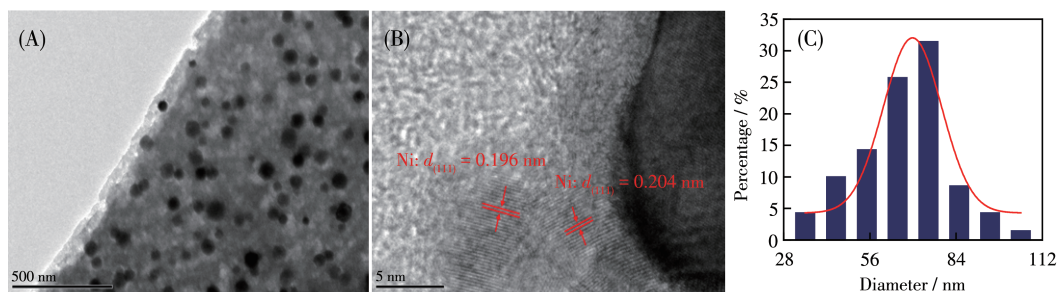


图2 Ni/T-dNPCN₈₀₀的(A) TEM图和(B) HRTEM图及(C)对应的Ni纳米颗粒的粒径分布图

Fig.2 (A) TEM image and (B) HRTEM image of Ni/T-dNPCN₈₀₀, and (C) the corresponding size distribution of Ni nanoparticles

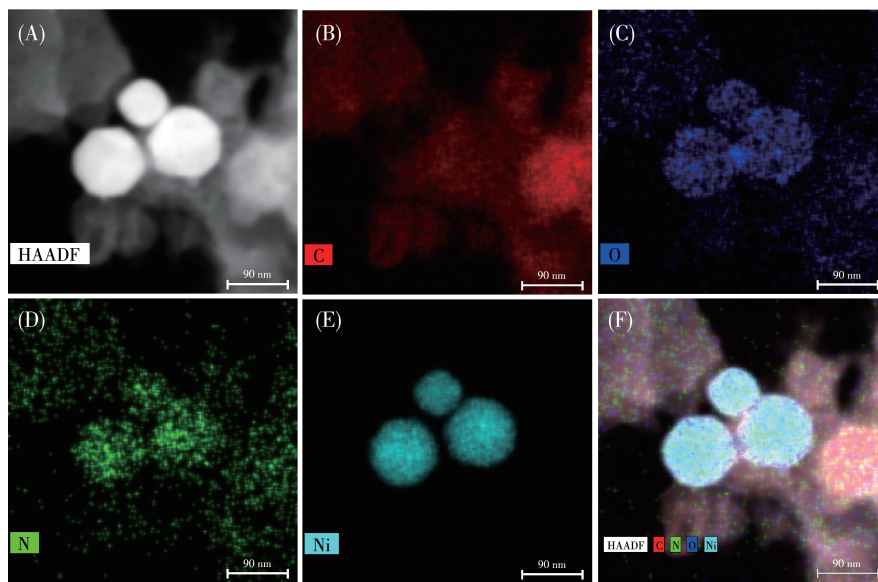


图3 Ni/T-dNPCN₈₀₀的(A) HAADF-STEM图和(B-F) EDS元素映射图

Fig.3 (A) HAADF-STEM image and (B-F) EDS element mappings of Ni/T-dNPCN₈₀₀

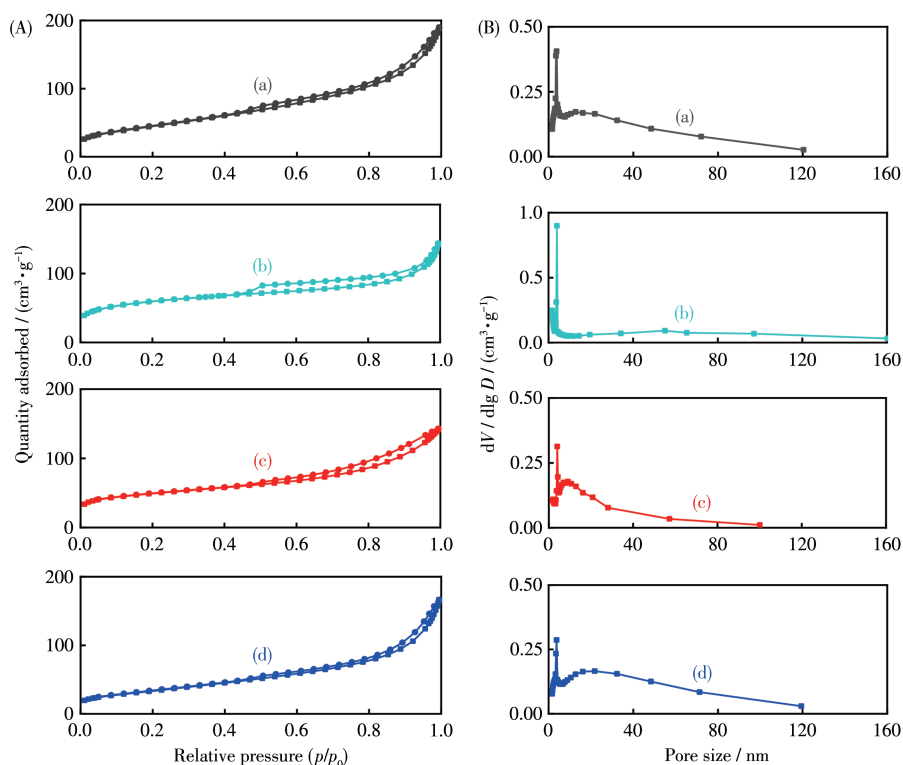


图4 Ni/T-dNPCN₆₀₀ (a)、Ni/T-dNPCN₇₀₀ (b)、Ni/T-dNPCN₈₀₀ (c)和Ni/T-dNPCN₉₀₀ (d)的N₂吸附-脱附等温线 (A)和孔径分布图 (B)

Fig.4 (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) pore-size distributions of Ni/T-dNPCN₆₀₀ (a), Ni/T-dNPCN₇₀₀ (b), Ni/T-dNPCN₈₀₀ (c), and Ni/T-dNPCN₉₀₀ (d)

坍塌和堆积孔隙消失^[22]。由上所知, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 具有较大的比表面积和适宜的孔隙结构。此外, 采用 ICP-OES 分析了 Ni/T-dNPCN 中 Ni 的含量, 结果分别为 12.19%(600 °C)、19.20%(700 °C)、21.41%(800 °C) 和 21.50%(900 °C)。综上所述, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 同时具有较高比表面积和 Ni 负载量以及适宜的孔隙结构, 有利于催化活性位点的暴露并提供更多金属 Ni 催化点位, 因而有望成为性能优良的 MOR 催化剂。

表1 Ni/T-dNPCN 的 BET 比表面积和平均孔径

Table 1 BET specific surface areas and average pore widths of Ni/T-dNPCN

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Average pore width / nm
Ni/T-dNPCN ₆₀₀	162	7
Ni/T-dNPCN ₇₀₀	202	4
Ni/T-dNPCN ₈₀₀	174	5
Ni/T-dNPCN ₉₀₀	121	9

用 XRD 分析了不同碳化温度得到的复合材料的结构。图 5A 的 XRD 图显示各样品在 44.46°、51.84° 和 76.38° 处均出现衍射峰, 分别对应面心立方结构纯镍的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (PDF No.04-0850)^[9], 该结

果与上述 TEM 分析结果一致。其中 26.14° 处的衍射峰归属于类石墨碳的 (002) 晶面 (PDF No.41-1487)^[23-24]。

用 XPS 对 Ni/T-dNPCN 的表面化学成分进行了分析 (图 5B~5F 及图 S1, Supporting information), 从图中可以清晰地观察到 C 和 O 特征峰, N 和 Ni 的特征峰信号相对较弱, 证实 C、O、N、Ni 的存在。Ni/T-dNPCN₈₀₀ 中 C、N、O、Ni 元素的原子百分含量分别为 92.28%、0.63%、6.38% 和 0.72% (表 2), 对比其他样品的表面元素含量, 可以看出 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 中 C 含量最高, O 以及 N 含量最低。由 XRD 结果可知, 不同热解温度下得到的 Ni/T-dNPCN 具有相似的相结构, 然而 C/O 以及 C/N 原子比出现明显差异, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的 C/O、C/N 原子比分别为 14.46、146.48, 明显高于其他样品 (表 2), 碳基底中少量 O 和 N 的存在可能对 MOR 有重要作用^[19]。此外, Ni 含量都远低于 ICP-OES 的测试结果, 这可能归因于镍纳米颗粒被包裹在碳层中, XPS 无法检测到^[25]。图 5C~5F 是 Ni/T-dNPCN₈₀₀ 中 C1s、O1s、N1s 和 Ni2p XPS 图。如图 5C 所示, C1s XPS 谱图展现出 3 个小峰, 分别归属于 C=C sp² (284.85 eV)、C—C sp³/C=N sp² (285.85 eV) 和 C=O/C—N (289.65 eV)^[26]。O1s XPS 谱图拟合成 3 个

峰, 分别对应 $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ (531.50 eV) 和 $\text{C}-\text{O}$ (532.64 eV) 以及物理吸附的水分子 (533.94 eV) (图 5D)^[27-28]。N1s XPS 谱图展现出弱峰, 表明复合材料表面的氮元素含量较低 (图 5E), 在 400.1 和 401.2 eV 处的峰可分别归属于吡咯 N 和石墨 N^[29-30]。如图 5F 所示, Ni2p 谱图在 856.14 eV (Ni2p_{3/2}) 和 874.11 eV

(Ni2p_{1/2}) 处显示了 Ni²⁺ 的 2 个自旋轨道分裂峰^[31], 以及 861.90 和 880.38 eV 处的 2 个振动卫星峰^[32]。此外, 2 个拟合峰位于 853.35 和 870.76 eV 处的结合能可归属于 Ni⁰^[27-28]。综上所述, Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的金属相中含有以 Ni⁰ 形式存在的镍原子, 与 XRD 结论一致, 而且 C1s 和 O1s 的 XPS 谱图说明复合材料表面有大量

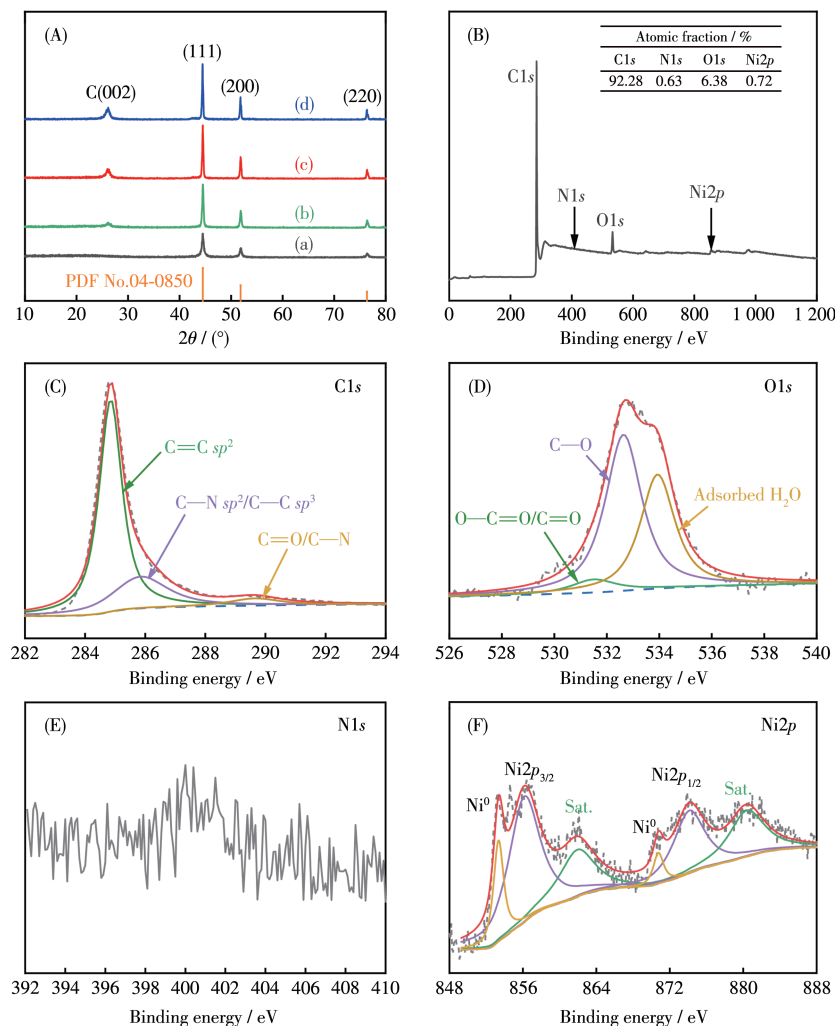


图 5 (A) Ni/T-dNPCN₆₀₀ (a)、Ni/T-dNPCN₇₀₀ (b)、Ni/T-dNPCN₈₀₀ (c) 和 Ni/T-dNPCN₉₀₀ (d) 的 XRD 图;
(B~F) Ni/T-dNPCN₈₀₀ 的 XPS 谱图

Fig.5 (A) XRD patterns of Ni/T-dNPCN₆₀₀ (a), Ni/T-dNPCN₇₀₀ (b), Ni/T-dNPCN₈₀₀ (c), and Ni/T-dNPCN₉₀₀ (d);
(B-F) XPS spectra of Ni/T-dNPCN₈₀₀

表 2 Ni/T-dNPCN 的表面元素组成及 C/O、C/N 原子比

Table 2 Surface elemental composition and C/O, C/N atomic ratios of Ni/T-dNPCN

Sample	Atomic fraction / %				Atomic ratio	
	C	O	N	Ni	$n_{\text{C}}/n_{\text{O}}$	$n_{\text{C}}/n_{\text{N}}$
Ni/T-dNPCN ₆₀₀	87.47	10.10	1.34	1.08	8.66	65.28
Ni/T-dNPCN ₇₀₀	86.06	12.38	0.99	0.57	6.95	86.93
Ni/T-dNPCN ₈₀₀	92.28	6.38	0.63	0.72	14.46	146.48
Ni/T-dNPCN ₉₀₀	91.20	7.53	0.70	0.57	12.11	130.29

的含氧官能团^[15]。

2.2 复合材料的电化学和电催化性能

ECSA是评价催化剂性能的重要指标之一。通常情况下,镍基材料的ECSA采用催化剂的双电容(C_{dl})计算。在非法拉第电位区间,用CV曲线与扫速的关系可计算催化剂的 C_{dl} ^[33-34]。图S2A~S2D为Ni/T-dNPCN/GCE在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中的CV曲线。图S2A'~S2D'是电位为 -0.05 V (vs Ag/AgCl)时,电容电流 $(I_a-I_c)/2$ 与扫速的关系曲线,其斜率即为催化剂的 C_{dl} 。由此可得到Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE、Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE、Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE和Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE的 C_{dl} 分别为 2.350×10^{-2} 、 3.269×10^{-2} 、 4.041×10^{-2} 和 $3.360\times 10^{-2}\text{ mF}$ 。

$$ECSA = C_{dl} / (C_s m) \quad (1)$$

其中, C_s 为样品的比电容,在KOH溶液中 $C_s=0.04\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$; m 为工作电极上催化剂的负载量(mg)^[31]。

根据式1,可计算出不同碳化温度下得到催化剂的ECSA分别为146.88、204.31、252.56和210.00 $\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$,如图6所示。其中Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE的ECSA最大,表明Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE可提供更多的活性位点,这有利于提高材料的电催化性能^[35]。

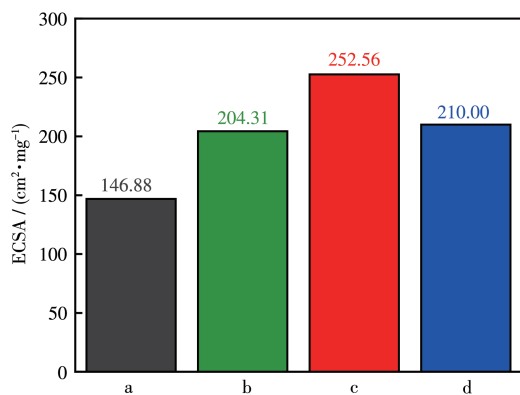
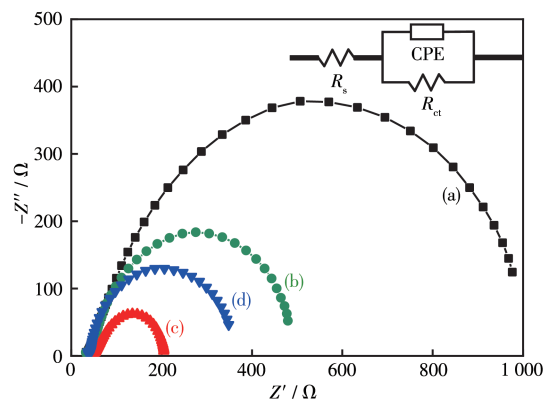


图6 (a) Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE、(b) Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE、(c) Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE和(d) Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH中的ECSA

Fig.6 ECSA of (a) Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE, (b) Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE, (c) Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE, and (d) Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE in $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH

测试了不同修饰电极的Nyquist曲线,如图7所示。把Nyquist曲线拟合成等效电路模型(图7中插图),电路模型中的元件分别表示溶液电阻(R_s)、恒定相位元件(CPE)和电化学反应电荷转移电阻(R_{ct})。由于催化剂表面可能存在缺陷(如扭结和电荷失调),在电极修饰材料与电解液界面之间用CPE代替

C_{dl} ^[36]。图7中Nyquist曲线呈现出半圆形,表明电极反应的反应速率由动态电荷传输过程控制^[36-37]。其中,Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE的Nyquist曲线半径最小,即 R_{ct} 最小,这说明该材料具有最好的导电性能。良好的导电性能结合其较大的ECSA说明该材料有望用作MOR的电催化剂。



Inset: the equivalent circuit diagram

图7 (a) Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE、(b) Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE、(c) Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE和(d) Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE在含 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH的 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH中的EIS谱图

Fig.7 EIS spectra of (a) Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE, (b) Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE, (c) Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE, and (d) Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE in $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution containing $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃OH

用CV法探讨了Ni/T-dNPCN/GCE在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中对MOR的电催化性能,如图8A所示。可以看出,修饰电极对甲醇氧化均有电催化作用,在 $0.40\sim 0.75\text{ V}$ (vs Ag/AgCl)出现明显的氧化电流。其中,Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE氧化峰电位为 0.624 V (vs Ag/AgCl),对MOR的催化电流最大,说明Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE的电催化活性最好。此外,由于正向扫描中形成的吸附中间体氧化,反向扫描中出现了明显的阳极峰,表明这些催化剂具有良好的抗中毒性能^[38-39]。以催化剂中Ni的质量标准化后,得到图8B的CV曲线,插图给出了各催化剂的起始电位放大图。起始电位越低预示催化剂表面的氧化过程越容易发生^[40-41]。根据图8B中插图可以明显观察到Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE具有最低的起始电位,为 0.344 V (vs Ag/AgCl),而Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE、Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE和Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE的起始电位分别为 0.355 、 0.353 和 0.350 V (vs Ag/AgCl),说明在Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE上更容易发生MOR。根据Ni/T-

dNPCN/GCE 的质量活性(MA, 基于催化剂的 Ni 质量标准化)和比活性(SA, 基于催化剂的 ECSA 标准化)的柱状图(图 8C)可知, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 具有最高的 MA(1 902 mA·mg_{Ni}⁻¹)和 SA(1.61 mA·cm⁻²)。Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 良好的催化活性可归因于其多孔结构、良好的导电性、较大的 ECSA, 以及镍纳米颗粒和碳材料之间产生的协同效应。表 3 比较了 Ni/T-dNPCN/GCE 与其它文献报道 MOR 催化剂的催化活性, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 展示较高的 MA, 甚至与双金属或多组分的镍基碳材料相当, 表明所制备催化剂在单金属镍基碳材料中的优势。

利用 Tafel 曲线进一步评价 Ni/T-dNPCN/GCE 的 MOR 动力学过程。一般来说, Tafel 斜率越小, 电化学反应过程越快^[47-48]。如图 9A 所示, Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE、Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE、Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 和 Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE 的 Tafel 斜率分别为 65.35、63.41、50.23 和 63.18 mV·dec⁻¹, 其中 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 的 Tafel 斜率最小, 说明 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 具有高电导率和最快的 MOR 过程, 与 EIS 和 ECSA 结果相一致。用计时安培法(*I-t*)检测了催化剂的稳定性, 图 9B 为不同 Ni/T-dNPCN/GCE 在 0.60 V(vs Ag/AgCl)时测试 10 000 s 的 *I-t* 曲线。可以观察到所制备催化剂初始时都有 MOR 电流的快速衰减过程, 可能是由于碳质中间体的吸收和甲醇浓度降低引起的催化剂表面中毒, 之后电流缓慢下降, 这是因为有毒物质的吸附和氧化的相对平衡^[49]。在相同条件下, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 呈现出最高的电流密度, 同时在 10 000 s 的测试过程中, 电流密度未发生明显衰减, 说明其抗 CO 中毒能力最强。我们还比较了 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 和商用 Pt/C/GCE 的催化活性和稳定

T-dNPCN₉₀₀/GCE 的 Tafel 斜率分别为 65.35、63.41、50.23 和 63.18 mV·dec⁻¹, 其中 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 的 Tafel 斜率最小, 说明 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 具有高电导率和最快的 MOR 过程, 与 EIS 和 ECSA 结果相一致。用计时安培法(*I-t*)检测了催化剂的稳定性, 图 9B 为不同 Ni/T-dNPCN/GCE 在 0.60 V(vs Ag/AgCl)时测试 10 000 s 的 *I-t* 曲线。可以观察到所制备催化剂初始时都有 MOR 电流的快速衰减过程, 可能是由于碳质中间体的吸收和甲醇浓度降低引起的催化剂表面中毒, 之后电流缓慢下降, 这是因为有毒物质的吸附和氧化的相对平衡^[49]。在相同条件下, Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 呈现出最高的电流密度, 同时在 10 000 s 的测试过程中, 电流密度未发生明显衰减, 说明其抗 CO 中毒能力最强。我们还比较了 Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE 和商用 Pt/C/GCE 的催化活性和稳定

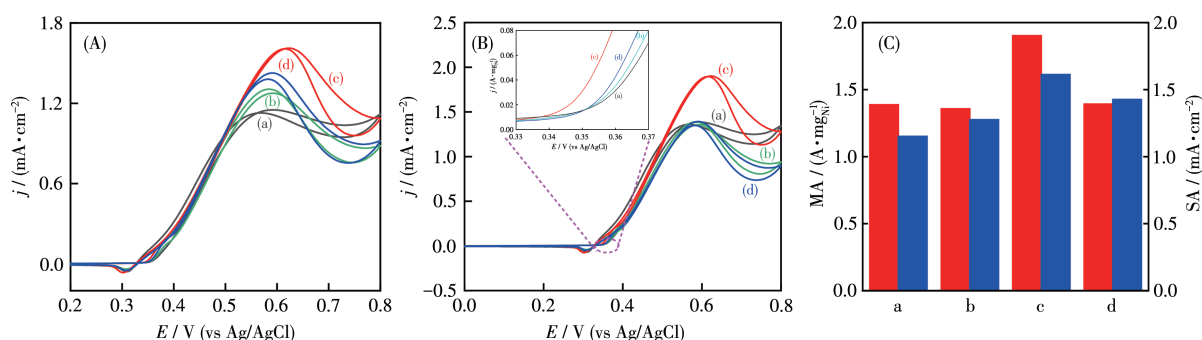


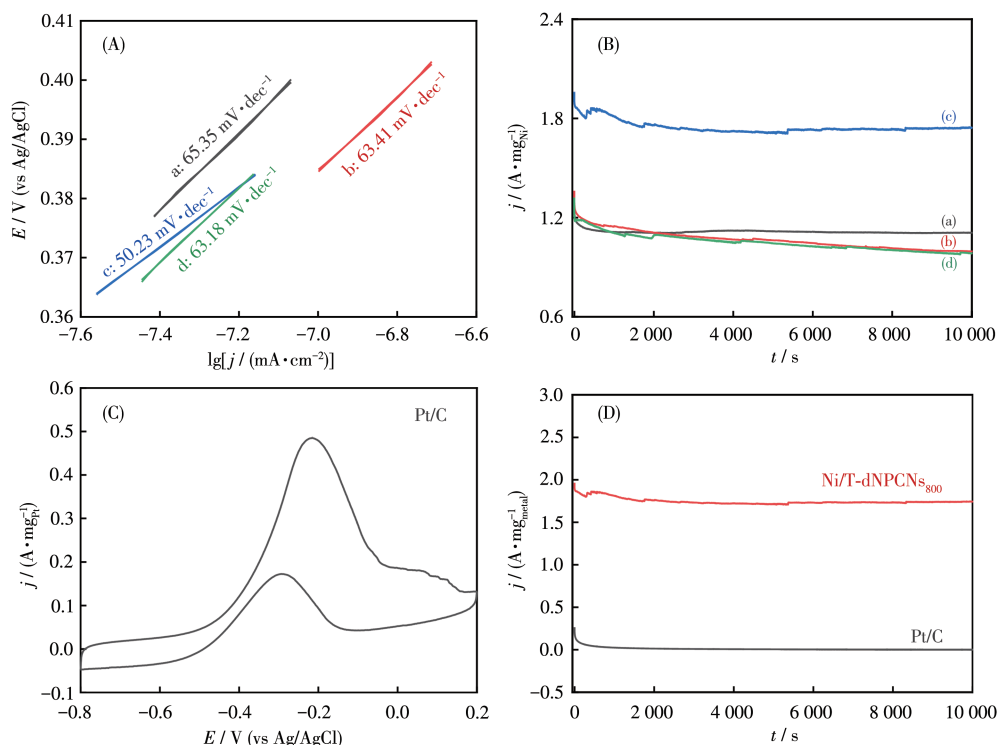
图 8 (A、B) Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE (a)、Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE (b)、Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE (c)和 Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE (d)在含有 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH 的 1.0 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的 CV 曲线(扫速为 50 mV·s⁻¹, 插图为相应的放大图); (C) 上述修饰电极的 MA 和 SA

Fig.8 (A, B) CV curves of Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE (a), Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE (b), Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE (c), and Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE (d) in 1.0 mol·L⁻¹ KOH solution containing 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH at a scan rate of 50 mV·s⁻¹, the inset is corresponding enlarged curves; (C) MA and SA of the above modified electrodes

表 3 Ni/T-dNPCN 与文献报道的 MOR 催化剂催化性能比较

Table 3 Comparison of catalytic performance of Ni/T-dNPCN with MOR catalysts reported in the literature

Catalyst	SA / (mA·cm ⁻²)	MA / (mA·mg ⁻¹)	<i>c</i> _{CH₃OH} / (mol·L ⁻¹)	Scan rate / (mV·s ⁻¹)	Ref.
Cu-Ni/CuO-NiO/GNs	152	3 563	0.5	50	[42]
NiO/S,N-doped Carbon nanotube	—	2 200	1	50	[43]
Ni ₉₇ Bi ₃ aerogel	199	1 830	1	50	[44]
NiO/Ni-N/C ₅₀₀	18.47	1 043	3	50	[45]
CNFs-Ni	—	400	0.5	50	[46]
Ni/T-dNPCN ₆₀₀ /GCE	1.151	1 387	1	50	This work
Ni/T-dNPCN ₇₀₀ /GCE	1.275	1 357	1	50	This work
Ni/T-dNPCN ₉₀₀ /GCE	1.426	1 392	1	50	This work
Ni/T-dNPCN ₈₀₀ /GCE	1.612	1 902	1	50	This work



All tests were performed in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$

图9 Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE (a)、Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE (b)、Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE (c)和Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE (d)的Tafel曲线 (A)和在0.60 V(vs Ag/AgCl)下的I-t曲线 (B); Pt/C/GCE的CV曲线(扫速50 mV·s⁻¹) (C); Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE(0.60 V(vs Ag/AgCl))和Pt/C/GCE(-0.20 V(vs Ag/AgCl))的I-t曲线 (D)

Fig.9 Tafel curves (A) and I-t curves at 0.60 V (vs Ag/AgCl) (B) of Ni/T-dNPCN₆₀₀/GCE (a), Ni/T-dNPCN₇₀₀/GCE (b), Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE (c), and Ni/T-dNPCN₉₀₀/GCE (d); CV curves of Pt/C/GCE at 50 mV·s⁻¹ (C); I-t curves of Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE at 0.60 V (vs Ag/AgCl) and Pt/C/GCE at -0.20 V (vs Ag/AgCl) (D)

性,如图9C、9D所示。Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE的催化活性约为商业Pt/C/GCE的3.92倍,且其电化学稳定性远高于商业Pt/C/GCE。

3 结论

以Ni(Ac)₂·4H₂O和生物质丝瓜络为原料,通过先浸渍后热解的方法,控制碳化温度制备了一系列Ni/T-dNPCN。用XRD、ICP-OES、SEM、TEM和XPS对Ni/T-dNPCN进行了表征,结果显示,Ni/T-dNPCN₈₀₀具有较高比表面积和Ni负载量以及适宜的孔隙结构。电化学实验结果表明,Ni/T-dNPCN/GCE在碱性电解质中具有良好的MOR电催化活性,其中Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE的电催化性能最佳,质量活性高达1 902 mA·mg_{Ni}⁻¹。Ni/T-dNPCN₈₀₀/GCE还具有优异的稳定性、快的反应速率和出色的抗CO中毒性能。因此,低成本的Ni/T-dNPCN₈₀₀作为MOR催化剂,对生物质废弃物的再利用和生物质衍生碳材料作为MOR催化剂载体的研究具有重要意义。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Hussain S, Ullah N, Zhang Y Y, Shaheen A, Javed M S, Lin L Y, Zulfikar, Shah S B, Liu G W, Qiao G J. One-Step Synthesis of Unique Catalyst Ni₉S₈@C for Excellent Mor Performances. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**(45):24525-24533
- [2] Ren X F, Lv Q Y, Liu L F, Liu B H, Wang Y R, Liu A M, Wu G. Current Progress of Pt and Pt-Based Electrocatalysts Used for Fuel Cells. *Sustainable Energy Fuels*, **2020**,**4**(1):15-30
- [3] Huang W J, Wang H T, Zhou J G, Wang J, Duchesne P N, Muir D, Zhang P, Han N, Zhao F P, Zeng M, Zhong J, Jin C H, Li Y G, Lee S T, Dai H J. Highly Active and Durable Methanol Oxidation Electrocatalyst Based on the Synergy of Platinum-Nickel Hydroxide-Graphene. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**(1):10035
- [4] Sarwar E, Noor T, Iqbal N, Mehmood Y, Ahmed S, Mehek R. Effect of Co-Ni Ratio in Graphene Based Bimetallic Electro-Catalyst for Methanol Oxidation. *Fuel Cells*, **2018**,**18**(2):189-194
- [5] Yang F F, Liu D, Zhao Y T, Wang H, Han J Y, Ge Q F, Zhu X L. Size Dependence of Vapor Phase Hydrodeoxygenation of M-Cresol on Ni/

- SiO₂ Catalysts. *ACS Catal.*, 2018,8(3):1672-1682
- [6] Xie Z Y, Zhang T, Zhao Z K. Ni Nanoparticles Grown on SiO₂ Supports Using a Carbon Interlayer Sacrificial Strategy for Chemoselective Hydrogenation of Nitrobenzene and M-Cresol. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021,4(9):9353-9360
- [7] Niu W H, Li L G, Liu X J, Zhou W J, Li W, Lu J, Chen S W. One-Pot Synthesis of Graphene/Carbon Nanospheres/Graphene Sandwich Supported Pt₃Ni Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity in Methanol Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015,40(15):5106-5114
- [8] Sun H M, Ye Y X, Liu J, Tian Z F, Cai Y Y, Li P F, Liang C H. Pure Ni Nanocrystallines Anchored on rGO Present Ultrahigh Electrocatalytic Activity and Stability in Methanol Oxidation. *Chem. Commun.*, 2018,54(13):1563-1566
- [9] Wu N, Zhai M X, Chen F, Zhang X, Guo R H, Hu T P, Ma M M. Nickel Nanocrystal/Nitrogen-Doped Carbon Composites as Efficient and Carbon Monoxide-Resistant Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reactions. *Nanoscale*, 2020,12(42):21687-21694
- [10] Wang N, Hei Y S, Liu J J, Sun M M, Sha T Z, Hassan M, Bo X J, Guo Y N, Zhou M. Low-Cost and Environment-Friendly Synthesis of Carbon Nanorods Assembled Hierarchical Meso-macroporous Carbons Networks Aerogels from Natural Apples for the Electrochemical Determination of Ascorbic Acid and Hydrogen Peroxide. *Anal. Chim. Acta*, 2019,1047:36-44
- [11] Sha T Z, Liu J J, Sun M M, Li L, Bai J, Hu Z Q, Zhou M. Green and Low-Cost Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene-like Mesoporous Nanosheets from the Biomass Waste of Okara for the Amperometric Detection of Vitamin C in Real Samples. *Talanta*, 2019,200:300-306
- [12] Zhang W J, Liu L, Li Y G, Wang D Y, Ma H, Ren H L, Shi Y L, Han Y J, Ye B C. Electrochemical Sensing Platform Based on the Biomass-Derived Microporous Carbons for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *Biosens. Bioelectron.*, 2018,121:96-103
- [13] Sha T Z, Li X X, Liu J J, Sun M M, Wang N, Bo X J, Guo Y N, Hu Z Q, Zhou M. Biomass Waste Derived Carbon Nanoballs Aggregation Networks-Based Aerogels as Electrode Material for Electrochemical Sensing. *Sens. Actuators B*, 2018,277:195-204
- [14] Wang T H, Yang Y H, Fan L, Wang L L, Ma R F, Zhang Q F, Zhao J G, Ge J M, Lu X L, Yu X Z, Yang H G, Lu B G. Ultrathin Honeycomb-like Carbon as Sulfur Host Cathode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018,1(12):7076-7084
- [15] Liu T T, Li M, Bo X J, Zhou M. Designing Transition Metal Alloy Nanoparticles Embedded Hierarchically Porous Carbon Nanosheets as High-Efficiency Electrocatalysts toward Full Water Splitting. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019,537:280-294
- [16] Li M, Han C, Zhang Y F, Bo X J, Guo L P. Facile Synthesis of Ultrafine Co₃O₄ Nanocrystals Embedded Carbon Matrices with Specific Skeletal Structures as Efficient Non-enzymatic Glucose Sensors. *Anal. Chim. Acta*, 2015,861:25-35
- [17] Zhu J Y, Chen S Q, Xue Q, Li F M, Yao H C, Xu L, Chen Y. Hierarchical Porous Rh Nanosheets for Methanol Oxidation Reaction. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020,264:118520
- [18] Yao Q, Huang B L, Zhang N, Sun M Z, Shao Q, Huang X Q. Channel-Rich RuCu Nanosheets for pH-Universal Overall Water Splitting Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(39):13983-13988
- [19] Qiu Y P, Shi Q, Zhou L L, Chen M H, Chen C, Tang P P, Walker G S, Wang P. NiPt Nanoparticles Anchored onto Hierarchical Nanoporous N-Doped Carbon as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrazine Monohydrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(16):18617-18624
- [20] Yang H Y, Chen Z L, Hao W J, Xu H B, Guo Y H, Wu R B. Catalyzing Overall Water Splitting at an Ultralow Cell Voltage of 1.42 V via Coupled Co-Doped NiO Nanosheets with Carbon. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019,252:214-221
- [21] Tong J H, Wang W H, Li Q, Liu F F, Ma W M, Li W Y, Su B T, Lei Z Q, Bo L L. Composite of FeCo Alloy Embedded in Biocarbon Derived from Eggshell Membrane with High Performance for Oxygen Reduction Reaction and Supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2017,248:388-396
- [22] Kong F T, Fan X H, Zhang X Y, Wang L Y, Kong A G, Shan Y K. Soft-Confinement Conversion of Co-Salen-Organic-Frameworks to Uniform Cobalt Nanoparticles Embedded within Porous Carbons as Robust Trifunctional Electrocatalysts. *Carbon*, 2019,149:471-482
- [23] Barakat N A M, Motlak M, Kim B S, El-Deen A G, Al-Deyab S S, Hamza A M. Carbon Nanofibers Doped by Ni_xCo_{1-x} Alloy Nanoparticles as Effective and Stable Non-Precious Electrocatalyst for Methanol Oxidation in Alkaline Media. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014,394:177-187
- [24] Zhao Y C, Yang X L, Tian J N, Wang F Y, Zhan L. Methanol Electrooxidation on Ni@Pd Core-Shell Nanoparticles Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes in Alkaline Media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010,35(8):3249-3257
- [25] Huang Y F, Kong F T, Tian H, Pei F L, Chen Y F, Meng G, Chang Z W, Chen C, Cui X Z, Shi J L. Ultrauniformly Dispersed Cu Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon as a Robust Oxygen Electrocatalyst. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022,10(19):6370-6381
- [26] Su Z, Ling H Y, Li M, Qian S S, Chen H, Lai C, Zhang S Q. Honeycomb-like Carbon Materials Derived from Coffee Extract via a "Salty" Thermal Treatment for High-Performance LiI₂ Batteries. *Carbon Energy*, 2020,2(2):265-275
- [27] Rezaee S, Shahrokhian S. Facile Synthesis of Petal-like NiCo/NiO-CoO/Nanoporous Carbon Composite Based on Mixed-Metallic MOFs and Their Application for Electrocatalytic Oxidation of Methanol. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019,244:802-813
- [28] Zhang B W, Sheng T, Wang Y X, Chou S, Davey K, Dou S X, Qiao S Z. Long-Life Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries by Virtue of Transition-Metal-Nanocluster-Sulfur Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(5):1484-1488
- [29] Liu H, Deng Z Q, Wang M Q, Chen H, Zhang L C, Zhang Y Q, Zhan R M, Xu M W, Bao S J. Novel CdFe Bimetallic Complex-Derived Ultrasmall Fe-and N-Codoped Carbon as a Highly Efficient Oxygen Reduction Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(24):21481-21488

- [30] Liu H, Yang D H, Wang X Y, Zhang J, Han B H. N-Doped Graphitic Carbon Shell-Encapsulated FeCo Alloy Derived from Metal-Polyphenol Network and Melamine Sponge for Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions in Alkaline Media. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, **581**:362-373
- [31] Zhang Y Z, Song Y Y, Zhao J C, Li S X, Li Y C. Ultrahigh Electrocatalytic Activity and Durability of Bimetallic Au@Ni Core-Shell Nanoparticles Supported on rGO for Methanol Oxidation Reaction in Alkaline Electrolyte. *J. Alloy. Compd.*, **2020**, **822**:153322
- [32] Tan S F, Ouyang W M, Ji Y J, Hong Q W. Carbon Wrapped Bimetallic NiCo Nanospheres toward Excellent HER and OER Performance. *J. Alloy. Compd.*, **2021**, **889**:161528
- [33] Dinh K N, Zheng P L, Dai Z F, Zhang Y, Dangol R, Zheng Y, Li B, Zong Y, Yan Q Y. Ultrathin Porous NiFeV Ternary Layer Hydroxide Nanosheets as a Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Small*, **2018**, **14**(8):1703257
- [34] Sun X H, Shao Q, Pi Y C, Guo J, Huang X Q. A General Approach to Synthesise Ultrathin Ni (M=Fe, Co, Mn) Hydroxide Nanosheets as High-Performance Low-Cost Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(17):7769-7775
- [35] Lin M T, Lu R H, Luo W, Xu N, Zhao Y, Mai L Q. Active Site Identification and Interfacial Design of a MoP/N-Doped Carbon Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, **4**(6):5486-5492
- [36] Du J N, You S J, Li X R, Tang B, Jiang B J, Yu Y, Cai Z, Ren N Q, Zou J L. *In Situ* Crystallization of Active NiOOH/CoOOH Heterostructures with Hydroxide Ion Adsorption Sites on Velutipes-like Coe/NiSe Nanorods as Catalysts for Oxygen Evolution and Cocatalysts for Methanol Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, **12**(1):686-697
- [37] Baruah B, Kumar A, Umapathy G R, Ojha S. Enhanced Electrocatalytic Activity of Ion Implanted rGO/PEDOT:PSS Hybrid Nanocomposites towards Methanol Electro-Oxidation in Direct Methanol Fuel Cells. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, **840**:35-51
- [38] Fu G, Yan X, Cui Z, Sun D, Xu L, Tang Y, Goodenough J B, Lee J M. Catalytic Activities for Methanol Oxidation on Ultrathin CuPt₃ Wavy Nanowires with/without Smart Polymer. *Chem. Sci.*, **2016**, **7**(8):5414-5420
- [39] Wang L Y, Zhang G G, Liu Y, Li W F, Lu W, Huang H T. Facile Synthesis of a Mechanically Robust and Highly Porous NiO Film with Excellent Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation. *Nanoscale*, **2016**, **8**(21):11256-11263
- [40] Wang Q, Zhao Z L, Jia Y L, Wang M P, Qi W H, Pang Y, Yi J, Zhang Y F, Li Z, Zhang Z. Unique Cu@CuPt Core-Shell Concave Octahedron with Enhanced Methanol Oxidation Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(42):36817-36827
- [41] Shi X Q, Wen Y, Guo X Y, Pan Y X, Ji Y Y, Ying Y, Yang H F. Dendritic CuPt Catalyst for Enhanced Electrochemical Oxidation of Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(31):25995-26000
- [42] Yang B Q, Yu Y W, Qiao J Y, Yuan L F, Shen X D, Hu X L. Solution Plasma Method for the Preparation of Cu-Ni/CuO-NiO with Excellent Methanol Electrocatalytic Oxidation Performance. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, **513**:145808
- [43] Sun H M, Liu J, Zhang C, Yuan Q L, Ye Y X, Yan W S, Tian Z F, Liang C H. S, N Dual-Doped Carbon Nanotubes as Substrate to Enhance the Methanol Oxidation Performance of NiO Nanoparticles. *Carbon*, **2019**, **152**:114-119
- [44] Dubale A A, Zheng Y Y, Wang H, Hubner R, Li Y, Yang J, Zhang J W, Sethi N K, He L Q, Zheng Z K, Liu W. High-Performance Bismuth-Doped Nickel Aerogel Electrocatalyst for the Methanol Oxidation Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, **59**(33):13891-13899
- [45] Zhao J C, Zhang Y Z, Kang X Y, Li Y C. The Preparation of NiO/Ni-N/C Nanocomposites and Its Electrocatalytic Performance for Methanol Oxidation Reaction. *New J. Chem.*, **2020**, **44**(35):14970-14978
- [46] Wang J, Zhao Q, Hou H S, Wu Y F, Yu W Z, Ji X B, Shao L D. Nickel Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Honeycomb-like Carbon Frameworks for Effective Methanol Oxidation. *RSC Adv.*, **2017**, **7**(23):14152-14158
- [47] Chen L S, Hua Z L, Shi J L, He M Y. CuO/Co(OH)₂ Nanosheets: A Novel Kind of Electrocatalyst for Highly Efficient Electrochemical Oxidation of Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, **10**(45):39002-39008
- [48] Dong B, Li W, Huang X X, Ali Z S, Zhang T, Yang Z Y, Hou Y L. Fabrication of Hierarchical Hollow Mn Doped Ni(OH)₂ Nanostructures with Enhanced Catalytic Activity towards Electrochemical Oxidation of Methanol. *Nano Energy*, **2019**, **55**:37-41
- [49] Cui R L, Liu S C, Guo X H, Huang H, Wang J H, Liu B, Li Y, Zhao D G, Dong J Q, Sun B Y. N-Doping Holey Graphene TiO₂-Pt Composite as Efficient Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, **3**(3):2665-2673