

# 螺线形碳纳米纤维基整体式催化剂活性载体

TAUQEER Ahmad, 胡嘉宁, 齐 骥\*, 梁长海\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 以乙炔为原料, 采用一步化学气相沉积法在泡沫镍 (NF) 基底上制备了覆盖碳纳米纤维 (CNFs) 的整体式催化剂载体 (CNFs/NF)。采用 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS 对 CNFs/NF 进行了表征, 在 1 mol/L KOH 溶液中使用线性扫描伏安法、循环伏安法、电化学阻抗谱对其电化学性能进行了测试。结果表明, 螺线形碳纳米纤维 (直径在 30~130 nm 之间) 直接生长、整体覆盖在泡沫镍的表面。在 1 mol/L KOH 溶液为电解质溶液的三电极电解池中, 与 CNFs/NF 电极材料电化学活性面积呈正相关性的双层电容达到 13.69 mF/cm<sup>2</sup>。CNFs/NF 适用作具有析氧反应 (OER) 活性的催化剂载体。CNFs/NF 需要 260 和 385 mV 的析氧反应过电位来实现 10 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。

**关键词:** 碳纳米纤维; 整体式材料; 电催化剂载体; 析氧反应; 有机电化学与工业

**中图分类号:** TQ426.65      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0158-06

## Spiral-shaped carbon nanofiber based integral catalyst active support

TAUQEER Ahmad, HU Jianing, QI Ji\*, LIANG Changhai\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** An integral catalyst support (CNFs/NF) was obtained by grown of carbon nanofibers (CNFs) on nickel foam (NF) substrate *via* one-step facile chemical vapor deposition method with acetylene as raw material. CNFs/NF was characterized by SEM, TEM, XRD, Raman and XPS. The electrochemical performance was measured in 1 mol/L KOH solution using linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the spiral-shaped carbon nanofibers (diameter between 30 and 130 nm) were directly grown and covered the surface of the nickel foam. In a three-electrode electrolytic cell with 1 mol/L KOH solution as electrolyte solution, the double-layer capacitance proportional to the electrochemical surface area of CNFs/NF electrode material reached 13.69 mF/cm<sup>2</sup>. CNFs/NF was suitable as catalyst support with oxygen evolution reaction (OER) activity. CNFs/NF required 260 and 385 mV OER overpotentials to achieve current densities of 10 and 100 mA/cm<sup>2</sup>, respectively.

**Key words:** carbon nanofibers; integral material; electrocatalyst support; oxygen evolution reaction; electro-organic chemistry and industry

碳纳米纤维 (CNFs) 具有一维结构<sup>[1-3]</sup>, 其线状结构具有显著增加集流器件表面积和作为电催化剂载体的潜力。化学气相沉积 (CVD) 或静电纺丝是制备 CNFs 最常用的方法。与静电纺丝法相比, 单步 CVD 法生长 CNFs 由于引入炭化步骤形成碳基纳米材料, 相对便捷<sup>[4-8]</sup>。通过 CVD 技术直接从基材表面生长 CNFs, 能将衬底表面结构的尺寸缩减至

纳米级, 从而提供极大的微观面积来进一步负载活性相, 提供大量的反应活性位点。CNFs 具有较高的电导率和比表面积, 以及优越的机械和结构性能, 使其可以成为纳米复合结构的重要组成部分<sup>[9-12]</sup>。

常见的电催化电极制备流程是将纳米催化材料配制成墨水, 然后在导电的集流子基底上喷涂或沉积<sup>[13-16]</sup>。这个过程需要使用到黏结剂, 然而大部分

收稿日期: 2021-07-08; 定用日期: 2021-09-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210697

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (高水平创新创业团队) (XLYC1908033); 中央高校基本科研业务费 (DUT20LK26)

作者简介: TAUQEER Ahmad (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 877499703@qq.com。联系人: 齐骥 (1987—), 男, 讲师, 硕士生导师, E-mail: jiqi@dlut.edu.cn; 梁长海 (1971—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: changhai@dlut.edu.cn。

的黏结剂导电性较低、稳定性不良,因此在大电流操作时,产气反应容易使得催化材料从导电的集流子表面脱落<sup>[17-20]</sup>。直接从电极基底表面生长 CNFs 这种整体式结构避免了黏结剂的使用,有可能改善催化材料的导电性和稳定性。此外,这种直接生长的 CNFs 能够避免颗粒的团聚,其具有较大的电化学面积和稳定性,在实验中具体体现就是长时间反应过程中,材料的双电层电容的衰减比较小<sup>[21-23]</sup>,这对于催化剂载体而言是十分必要的。除了避免使用黏结剂,可以提高导电性以外,一维碳纳米结构本身的导电性也非常好,优于经常被作为电极材料使用的活性炭<sup>[24-27]</sup>。

在本工作中,采用 CVD 方法在不使用黏合剂的条件下,以泡沫镍为基底制备了整体式的 CNFs/NF 催化剂载体。作为载体的 CNFs 具有高电导率、高电化学活性面积的特性,且在未负载催化剂时即对 OER 具有一定的催化活性,是一种十分具有应用前景的催化材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

泡沫镍(质量分数 99.9%),太原力之源电池材料有限公司;六水硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 质量分数 98.5%)、冰乙酸( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , AR, 质量分数 99.5%),国药集团化学试剂有限公司;乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 体积分数 95%)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , GR, 质量分数 95%~98%)、盐酸(HCl, AR, 质量分数 38%)、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , AR, 质量分数 85%),天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸( $\text{HNO}_3$ , AR, 质量分数 68%~70%),天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钾(KOH, GR, 质量分数 95%),上海麦克林生化科技有限公司;高氯酸( $\text{HClO}_4$ , ACS 试剂, 质量分数 70%),Sigma-Aldrich 公司;Ar(体积分数 99%)、乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ , 体积分数 99%),中国科学院大连化学物理研究所;去离子水(18 M $\Omega$ /cm)。所有化学品均直接使用,未经进一步提纯。

D/MAX 2400 X 射线粉末衍射仪(XRD),日本理学公司,Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda=0.15418$  nm),扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率为  $8^\circ/\text{min}$ ,步长  $0.02^\circ$ ;Nova Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜(FESEM),美国 FEI 公司;CM200 透射电子显微镜(TEM),德国飞利浦公司;ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(XPS, Al  $K_\alpha=1486.6$  eV)、DXR Microscope 拉曼光谱(Raman),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

### 1.2 电极制备

CNFs/NF 电极的制备:为了去除表面污染物,将泡沫镍用 0.1 mol/L 盐酸清洗,然后在乙醇中超声

15 min。清洗后的泡沫镍(1 cm $\times$ 1 cm)用混合酸〔 $V(\text{高氯酸}):V(\text{冰醋酸}):V(\text{硝酸}):V(\text{硫酸})=3:1:1:1$ 〕刻蚀。刻蚀完成后,用去离子水洗涤。然后,将刻蚀后的泡沫镍置于石英舟中,在水平石英管(内径 3.3 cm,长度 1.20 m)CVD 系统中进行反应。整个反应过程中通氩气(400 mL/min)作为保护气。刻蚀后的泡沫镍在 500  $^\circ\text{C}$  下预热 30 min,升温至 710  $^\circ\text{C}$  时通入 15 min (40 mL/min)乙炔作为碳源,在 710  $^\circ\text{C}$  下保温 1 h。待反应炉管和其中的石英舟冷却到室温后,采用称量法测定反应前后样品的 CNFs 沉积量。经计算,沉积量为 15.12 mg。

### 1.3 电化学性能表征

本文中提到的所有电位都已经校准到相对可逆氢电极(RHE)的电位。测量得到的电位(相对 Hg/HgO 电极)通过 Nernst 方程〔式(1)〕校准到 RHE 电位:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + E_{\text{Hg/HgO}}^0 \quad (1)$$

其中: $E_{\text{RHE}}$ 是校准后的 RHE 电位, V;  $E_{\text{Hg/HgO}}$ 是实验测量得到的相对 Hg/HgO 电极的电位, V;  $E_{\text{Hg/HgO}}^0$ 是 Hg/HgO 电极的标准电位, 0.098 V。因此,在 1 mol/L KOH 溶液中,按式(2)计算  $E_{\text{RHE}}$ 。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.924 \text{ V} \quad (2)$$

所有电化学测量均在室温下三电极体系中进行。铂片作对电极, Hg/HgO 电极作参比电极。将尺寸为 1 cm $\times$ 1 cm 的表面负载了 CNFs 的泡沫镍作为工作电极。使用电化学工作站(Autolab PGSTAT302N/FRA 型电化学工作站,瑞士万通公司)在 1 mol/L KOH 溶液中使用线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)进行电化学性能测试。在测试开始前,对所有催化剂以 50 mV/s 的扫描速率在 0.306~0.756 V vs. Hg/HgO 的电位范围内循环扫描 30 次,以使催化剂达到相对稳定的状态。为方便起见,工作中所有电位都通过内阻(IR)补偿进行了校正(其中,  $R$  是指由催化剂、电解液和装置接触电阻产生的串联电阻,并通过 EIS 进行测量)。此外,工作中的所有电位均根据式(1)校准为相对 RHE 的电位。

在 100 kHz~0.1 Hz 的频率下,280 mV 的过电位下进行 EIS 测量。CV 数据采集范围为 0.066~0.166 V vs. Hg/HgO,扫描速率为 20~200 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 与 TEM 测试

利用 FESEM 对 710  $^\circ\text{C}$ ,用 CVD 在泡沫镍上制备的碳纤维的形貌进行测试,如图 1 所示。由图 1

可以看出，在泡沫镍表面上直接生长的 CNFs 直径 <math><1\ \mu\text{m}</math>，绝大部分呈螺旋线形状，另一部分相对较直，螺旋形碳纤维的直径小于相对较直的碳纤维的直径。因此，CNFs 与泡沫镍基体之间接触较紧密，方便其中电子转移，从而有助于提升其导电性。

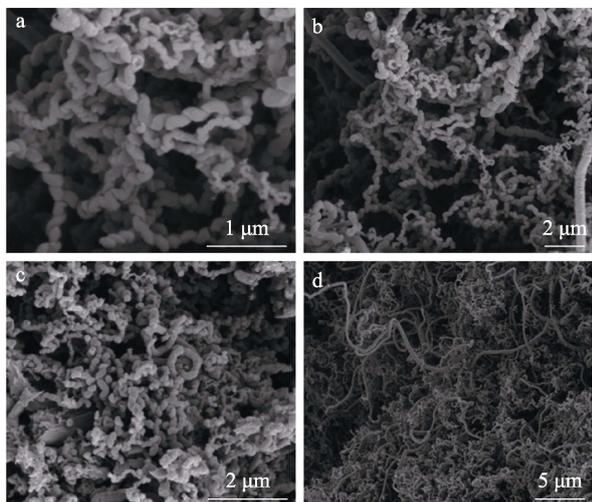


图 1 不同放大倍数下的 CNFs/NF 的 FESEM 图  
Fig. 1 FESEM images of CNFs/NF at different magnifications

泡沫镍表面几乎完全被碳纤维所覆盖，其表面积利用率比较高。与泡沫镍基底直接相连的碳纤维不仅提供了电子传输的路径，而且碳纤维之间的空隙所形成的三维网状结构进一步增加了比表面积，方便其作为催化材料载体时底物分子与产物分子的传递，也有助于电解质渗透和电极润湿。需要强调的是，由于泡沫镍本身就存在三维孔道，生长在泡沫镍表面的碳纳米纤维进一步提供了尺寸更小的纳米级别的三维结构。这些纳米结构是在泡沫镍固有的宏观孔隙上发展起来的，从而形成了一种多层次的三维结构。

此外，为了确定所制备的 CNFs/NF 的粒径和形貌，又使用 TEM 对其进行了分析，如图 2 所示。CNFs 的直径在 30~130 nm 之间。这种螺旋形 CNFs/NF 结构比竖直的结构能够提供更大的比表面积，从而有助于提升材料的电化学催化性能。

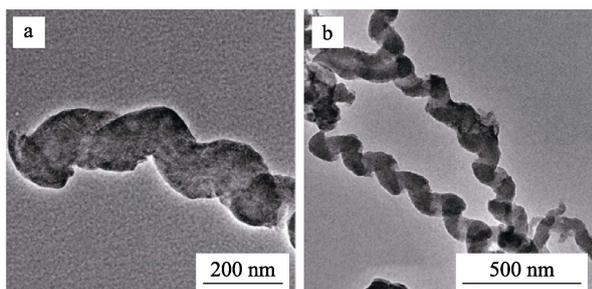


图 2 螺旋形 CNFs/NF 的 TEM 图  
Fig. 2 TEM images of spiral-shaped CNFs/NF

## 2.2 XRD 分析

对 CNFs/NF 进行了 XRD 测试，如图 3 所示。图 3 中，可以观察到 CNFs/NF 有 C 和 Ni 的衍射峰。 $2\theta=26.6^\circ$ 附近的衍射峰可以和碳材料 (JCPDS No.26-1076) 的 (006) 峰对应； $2\theta=44.5^\circ$ 、 $51.9^\circ$ 和  $76.5^\circ$ 处的衍射峰可以分别对应镍 (JCPDS No.70-0989) (111)、(200)和(220)晶面<sup>[15]</sup>。CNFs/NF 电极(006)晶面宽而尖的峰可以被认为是源自 CNFs，而 Ni 的峰主要源自泡沫镍。由于 XRD 是体相测试技术，虽然材料整体的表面被 CNFs 所覆盖，依然可以观察到较强的材料内部 Ni 的衍射峰，以上现象也验证了 CNFs 与泡沫镍的成功复合。

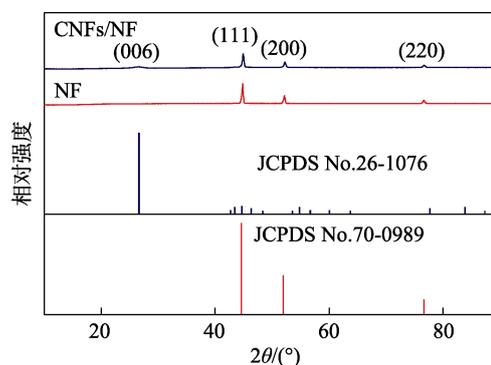


图 3 CNFs/NF 和 NF 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of CNFs/NF and NF

## 2.3 拉曼光谱分析

对 CNFs/NF 进行拉曼光谱测试，考察其结构特性，如图 4 所示。从图 4 可见，位于  $1590\ \text{cm}^{-1}$  的 G 带吸收峰对应  $sp^2$  键合碳的振动， $1350\ \text{cm}^{-1}$  的 D 带吸收峰对应分散的含有缺陷的结构振动。因此，D 带和 G 带的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 能用于评估 CNFs 的石墨化程度和缺陷程度。经计算，CNFs/NF 的  $I_D/I_G$  是 0.49。这可能是由于 CNFs 晶体结构中的部分 C 原子缺失引起的，将有利于增大其比表面积。

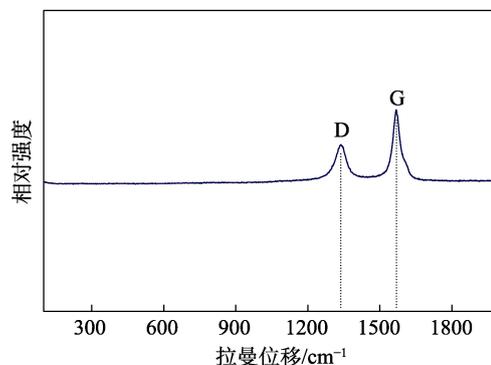
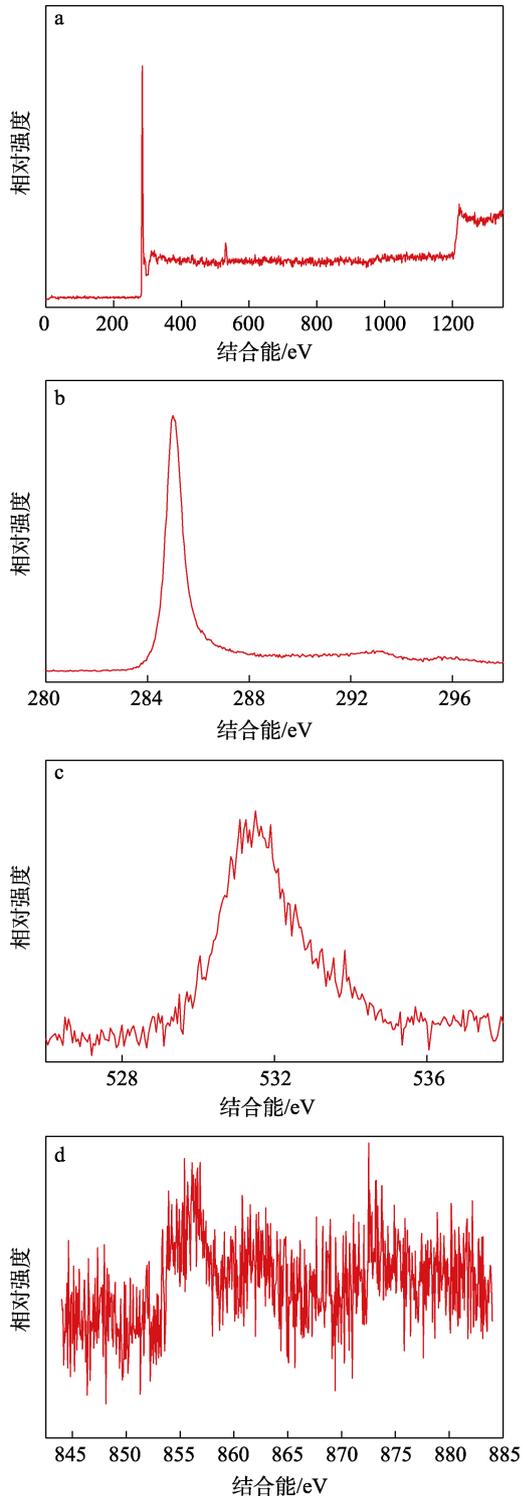


图 4 CNFs/NF 的 Raman 谱图  
Fig. 4 Raman spectrum of CNFs/NF

## 2.4 X 射线光电子能谱分析

对 CNFs/NF 进行 X 射线光电子能谱测试，研究

CNFs/NF 的元素组成和潜在的 OER 活性位点,如图 5 所示。



a—全谱; b—C 1s 谱图; c—O 1s 谱图; d—Ni 2p 谱图

图 5 CNFs/NF 的 XPS 谱图

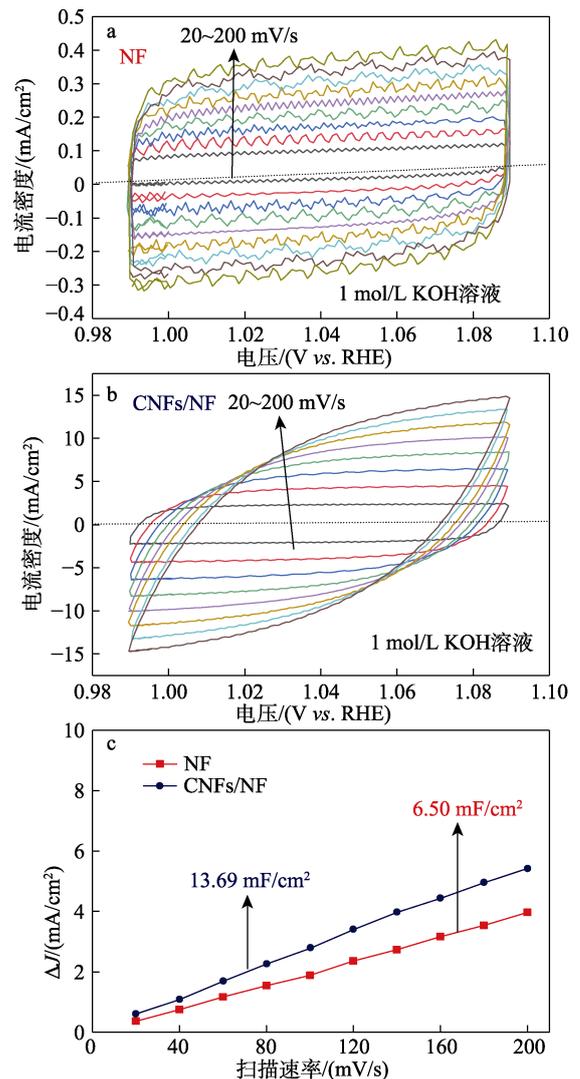
Fig. 5 XPS spectra of CNFs/NF

图 5 中,在 XPS 的大范围全谱快扫中可以看到, C 的峰高远高于 O 的峰高和 Ni 的峰高。根据 C 1s、O 1s 和 Ni 2p 区域的慢扫精细谱图的峰面积,以及

相应的灵敏度因子,可以计算出 C 元素、O 元素、Ni 元素三者的原子个数比为 94.52 : 3.02 : 0.36 (由于 Ni 含量较低, Ni 2p 峰噪音较大), CNFs 中 Ni 元素的存在证实了在 OER 过程中本材料的反应活性相为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  或  $\text{NiOOH}$ 。

## 2.5 电化学性能测试

在 25 °C、1 mol/L KOH 为电解质溶液的三电极体系中,在不同扫描速率 (20~200 mV/s) 下,在 0.99~1.09 V vs. RHE 的非法拉第范围内用循环伏安法测定了催化剂载体的比电容 (图 6a、b)。通过绘制 1.04 V vs. RHE 下的电流密度变化量 ( $\Delta J$ ) 与扫描速率的关系图 (图 6c) 来估算双层电容 ( $C_{dl}$ ),其中斜率是双层电容的两倍。此外,催化剂的电催化活性也与其电化学活性面积 (ECSA) 有关,且 ECSA 与  $C_{dl}$  呈线性相关。CNFs/NF 计算  $C_{dl}$  为  $13.69 \text{ mF/cm}^2$ , 相比单纯的泡沫镍 ( $6.50 \text{ mF/cm}^2$ ) 大幅提升,表明其具有高 ECSA。以 CNFs/NF 作为催化剂载体,增大了电极与电解质溶液的接触面积,对提升催化反应性能有重要意义。



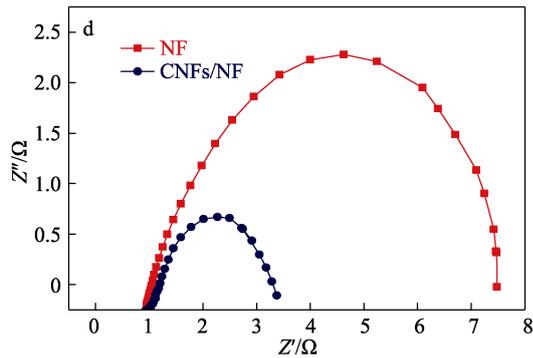


图 6 NF (a)和 CNFs/NF (b)在阳极电位范围为 0.99~1.09 V (Hg/HgO 为参比电极的非法拉第区域)的循环伏安曲线; CNFs/NF 和 NF 的  $C_{dl}$  计算值 (c) 及奈奎斯特曲线 (d)

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of NF (a) and CNFs/NF (b) within anode potential range of 0.99~1.09 V (vs. Hg/HgO in the non-faradic region);  $C_{dl}$  calculation (c) and Nyquist plots (d) of CNFs/NF and NF

在 1 mol/L KOH 电解质溶液中, 所制备的 CNFs/NF 活性催化剂催化 OER 产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度所需的过电位为 260 mV。EIS 测量了 OER 反应过程中 CNFs/NF 的电荷转移电阻和电极/溶液体系的欧姆电阻 ( $R_{\Omega}$ )。图 6d 显示了在 280 mV 的阳极过电位下获得的 CNFs/NF 的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 值。制备的 CNFs/NF 催化剂的  $R_{ct}$  为 2.84  $\Omega$ 。 $R_{ct}$  值越小, 表明电子的导电率越高, 传递电荷速度越快。从图 6d 可以看出, 引入 CNFs 后, 半圆区域的直径大大减小, 这是由于 CNFs/NF 的电子快速转移和电荷转移电阻远小于 NF, 证明 CNFs/NF 具有优异的电导率。这表明 CNFs 的引入可以进一步降低电荷转移电阻以便获得更好的电催化活性。

在之前研究中, 作者曾尝试制备粉末状有催化活性的催化剂载体, 这种由钴铁纳米粒子/有序介孔碳/二氧化硅复合而成的催化剂载体本身具有催化活性位点, 相当于提升了催化材料表面积利用率, 但是因为这种催化剂载体仍需要通过黏合剂与电极结合在一起, 无法在大电流下稳定使用<sup>[19]</sup>。因此, 为了解决大电流下稳定使用的问题, 本工作制备了具有一定催化活性的 CNFs/NF 载体, 并初步尝试了在 CNFs/NF 上沉积了 Ni, 并检查了其 OER 性能, 达到 500 和 1000 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 需要 577 和 817 mV 的过电位。

图 7 为 CNFs/NF 材料 OER 的 LSV 曲线和其对应的 Tafel 斜率。如图 7 所示, 因为本文制备的催化剂载体 CNFs/NF 是整体式一体化的, 没有使用黏结剂, 在 OER 等强扰动产气的反应中仍有较高的活性和稳定性, 在 10 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的 OER 过电位分别为 260 和 385 mV (以上计算值不包含内阻矫正), 与之前研究的粉末状的有活性的催化剂载

体相比有显著提升<sup>[19]</sup>。未负载金属的 CNFs/NF 具有与泡沫镍接近的 OER 催化活性, 2 V vs. RHE 的电位下电流密度高达 473 mA/cm<sup>2</sup>, 是具有一定活性的 OER 电极载体。用 Tafel 方程  $\eta = a + b \log j$ <sup>[20]</sup> 拟合 Tafel 曲线的线性部分 (其中:  $\eta$  是过电位;  $a$  是拟合参数;  $j$  是电流密度;  $b$  是 Tafel 斜率)。优化后的 CNFs/NF 电极的 Tafel 斜率为 72.12 mV/dec。催化材料较小的 Tafel 斜率表明其可以加快电荷转移速率, 提高 OER 催化活性。为了验证该催化材料的潜在意义, 进一步将该催化材料表面负载镍铁后, 得到在 100 和 200 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的 OER 过电位为 276 和 363 mV (以上计算值不包含内阻矫正), 意味着该催化剂也可以作为 OER 高性能催化材料的基底使用。

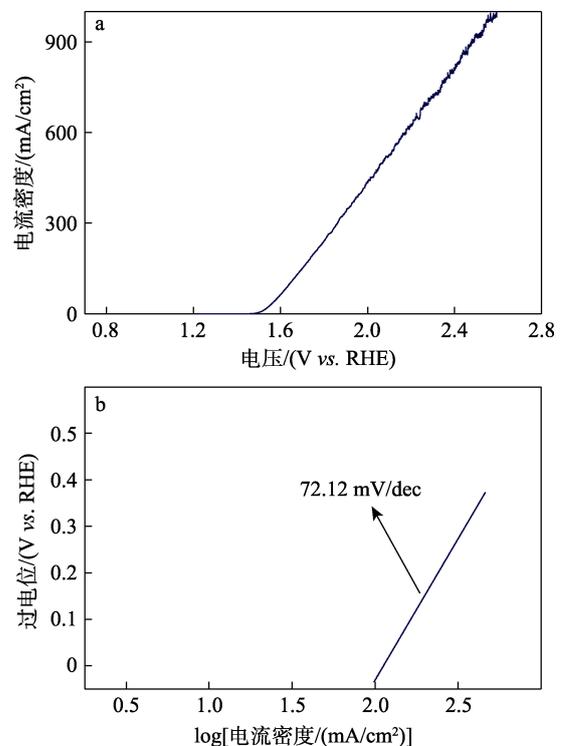


图 7 CNFs/NF 的 LSV 曲线 (a) 和 Tafel 斜率 (b)  
Fig. 7 LSV curve (a) and Tafel slope (b) of CNFs/NF

### 3 结论

本工作在 710 °C 下直接在泡沫镍基底上合成螺旋形 CNFs, 其直径分布范围为 30~130 nm。这种方法不仅成本低廉, 而且允许具有三维结构的 CNFs 直接生长在集流子基底上, 可广泛应用于传感器、电池、燃料电池和超级电容器等领域。

#### 参考文献:

- [1] UHU T, NA J, LEE J U, *et al.* Structural configurations and Raman spectra of carbon nanoscrolls[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(31): 315707.
- [2] GUO Q, ZHAO D, LIU S, *et al.* Free-standing nitrogen-doped

- carbon nanotubes at electrospun carbon nanofibers composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138: 318-324.
- [3] SHAB K J, SHUKLA A D, SHAH D O, *et al.* Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties[J]. *Polymer*, 2016, 97: 525-532.
- [4] GUO X Y. Inhibiting carbon growth at the initial stage of metal dusting corrosion of high temperature alloys[D]. Trondheim:Norges teknisk-naturvitenskapelige Universitet, 2020.
- [5] SECOR E B, HERSAM M C. Emerging carbon and post-carbon nanomaterial inks for printed electronics[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(4): 620-626.
- [6] WU Z P, WANG Y L, LIU X B, *et al.* Carbon-nanomaterial-based flexible batteries for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): 1800716.
- [7] SECOR E B, GAO T Z, ISLAM A E, *et al.* Enhanced conductivity, adhesion, and environmental stability of printed graphene inks with nitrocellulose[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2332-2340.
- [8] CINTI S, ARDUINI F, CARBONE M, *et al.* Screen-printed electrodes modified with carbon nanomaterials: A comparison among carbon black, carbon nanotubes and graphene[J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(9): 2230-2238.
- [9] BONACCORSO F, BARTOLOTTA A, COLEMAN J N, *et al.* 2D-crystal-based functional inks[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(29): 6136-6166.
- [10] BOUNEGRU A V, APETREI C J C. Carbonaceous nanomaterials employed in the development of electrochemical sensors based on screen-printing technique—A review[J]. *Catalysts*, 2020, 10(6): 680.
- [11] LOPEZ-BARROSO J, MARTINEZ-HERNÁNDEZ A L, RIVERA-ARMENTA J L, *et al.* Multidimensional nanocomposites of epoxy reinforced with 1D and 2D carbon nanostructures for improve fracture resistance[J]. *Polymers*, 2018, 10(3): 281.
- [12] BALASUBRAMANIAN K, KERN K J A M. 25th Anniversary article: Label-free electrical biodetection using carbon nanostructures[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(8): 1154-1175.
- [13] MENDES R G, WROBEL P S, BACHMATIUK A, *et al.* Carbon nanostructures as a multi-functional platform for sensing applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 6(4): 60.
- [14] ZHU C Z, 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.
- [15] GULDI D M, SGOBBA V J C C. Carbon nanostructures for solar energy conversion schemes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(2): 606-610.
- [16] SRIDHAR D, OMANOVIC S, MEUNIER J L. Direct growth of carbon nanofibers on nickel foam and its application as electrochemical supercapacitor electrodes[C]// ECS Meeting Abstracts, 2017.
- [17] ALDAMA I, SIWEK K, AMARILLIA J, *et al.* Electrochemical response of a high-power asymmetric supercapacitor based on tailored MnO<sub>x</sub>/Ni foam and carbon cloth in neutral and alkaline electrolytes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 22: 345-353.
- [18] WEI M, WU X, YAO Y, *et al.* Toward high micro-supercapacitive performance by constructing graphene-supported NiMoS<sub>4</sub> hybrid materials on 3D current collectors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(24): 19779-19786.
- [19] ZHANG X H, SHEN W L, LI Z, *et al.* Carbon-based active support for water oxidation electrocatalyst: Making full use of the available surface area[J]. *Carbon*, 2020, 167: 548-558.
- [20] WANG J Y, JI L L, ZUO S S, *et al.* Hierarchically structured 3D integrated electrodes by galvanic replacement reaction for highly efficient water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(14): 1700107.
- [21] ZOU X, YI P, GUO D, *et al.* Ultrafast formation of amorphous bimetallic hydroxide films on 3D conductive sulfide nanoarrays for large-current-density oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 29(22): 1700404.
- [22] LUO X Y, YANG Q, DONG Y L, *et al.* Maximizing pore and heteroatom utilization within N, P-co-doped polypyrrole-derived carbon nanotubes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(34): 17558-17567.
- [23] DEERATTRAKUL V, HIRUNPINYOPAS W, PISITPIPATHSIN N, *et al.* The electrochemistry of size dependent graphene *via* liquid phase exfoliation: Capacitance and ionic transport[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(20): 11616-11623.
- [24] GALAL A, HASSAN H K, JACOB T, *et al.* Enhancing the specific capacitance of SrRuO<sub>3</sub> and reduced graphene oxide in NaNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 738-747.
- [25] MORENO-CASTILLA C, GARCIA-ROSETO H, CARRASCOMARÍN F J M. Symmetric supercapacitor electrodes from KOH activation of pristine, carbonized, and hydrothermally treated Melia azedarach stones[J]. *Materials*, 2017, 10(7): 747.
- [26] ABDELKAREEM M A, SAYED E T, ALAWADHI H, *et al.* Synthesis and testing of cobalt leaf-like nanomaterials as an active catalyst for ethanol oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 17311-17319.
- [27] JIANG W, HU F X, YAN Q Y, *et al.* Investigation on electrochemical behaviors of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> battery-type supercapacitor electrodes: The role of an aqueous electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 4(10): 1642-1648.
- (上接第 157 页)
- [30] WACHIRASIRI K, WANLAPA S, UTTAPAP D, *et al.* Use of amino acids as a phosphate alternative and their effects on quality of frozen white shrimps (*Penaeus vanamei*) [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 69: 303-311.
- [31] HUANG Y J, ZHANG D J, ZHANG Y Y, *et al.* Role of ultrasound and L-lysine/L-arginine in improving the physical stability of myosin-soybean oil emulsion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106367.
- [32] KIM N A, HADA S, THAPA R, *et al.* Arginine as a protein stabilizer and destabilizer in liquid formulations[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, 513(1/2): 26-37.
- [33] MALHOTRA A, COUPLAND J N. The effect of surfactants on the solubility, zeta potential, and viscosity of soy protein isolates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(1): 101-108.
- [34] TENG Z, LUO Y C, WANG Q. Nanoparticles synthesized from soy protein: Preparation, characterization, and application for nutraceutical encapsulation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(10): 2712-2720.
- [35] VISEU M I, CARVALHO T I, COSTA S M B. Conformational transitions in  $\beta$ -lactoglobulin induced by cationic amphiphiles: Equilibrium studies[J]. *Biophysical Journal*, 2004, 86(4): 2392-2402.
- [36] HAWA A, SUTTER M, JISKOOT W. Extrinsic fluorescent dyes as tools for protein characterization[J]. *Pharmaceutical Research*, 2008, 25(7): 1487-1499.
- [37] RAMÍREZ-SUÁREZ J C, ADDO K, XIONG Y L. Gelation of mixed myofibrillar/wheat gluten proteins treated with microbial transglutaminase[J]. *Food Research International*, 2005, 38(10): 1143-1149.
- [38] SHEVKANI K, SINGH N, RANA J C, *et al.* Relationship between physicochemical and functional properties of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) protein isolates[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 49(2): 541-550.
- [39] MORALES R, MARTÍNEZ K D, PIZONES RUIZ-HENESTROSA V M, *et al.* Modification of foaming properties of soy protein isolate by high ultrasound intensity: Particle size effect[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 26: 48-55.
- [40] SHI T, LIU H, SONG T, *et al.* Use of L-arginine-assisted ultrasonic treatment to change the molecular and interfacial characteristics of fish myosin and enhance the physical stability of the emulsion[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342: 128314.