

DOI: 10.13208/j.electrochem.131164

Artical ID:1006-3471(2014)04-0353-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 353-359

Http://electrochem.xmu.edu.cn

石墨烯量子点负载银纳米粒子制备及 氧还原电催化活性

鞠 剑, 陈 卫*

(中国科学院 长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 银基氧还原电催化剂具有较高的电催化活性且价格相对低廉, 因而受到广泛关注. 本文采用简单、预先合成的石墨烯量子点作为载体和还原剂, 制得了负载于石墨烯量子点、且无保护剂和表面活性剂的表面洁净银纳米粒子 (Ag NPs/GQDs). 电化学研究表明, Ag NPs/GQDs 复合电催化剂的氧还原有较高的电催化活性, 氧在碱性溶液中可经 4 电子途径还原为水. 与商业铂碳电极 (Pt/C) 相比, Ag NPs/GQDs 电极具有高催化电流密度、良好稳定性和极佳抗甲醇性能. 该银纳米粒子对开发高性能和低成本的非铂氧还原电催化剂有潜在的应用前景.

关键词: 银纳米粒子; 石墨烯量子点; 氧还原; 电催化剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

阴极的氧还原反应常被视为燃料电池性能的重要因素之一^[1-3]. 目前, 燃料电池主要采用 Pt 或其他贵金属作为氧还原的电催化剂^[4-5]. 但 Pt 等贵金属产量和资源储备限制了此类催化剂的广泛应用, 严重制约了燃料电池的商业化^[6-7]. 因此, 设计、开发低成本的新型氧还原电催化剂将促进燃料电池商业化, 是当前燃料电池领域重要研究内容之一^[8-10].

近年来, 人们发展了多种新型氧还原电催化剂, 如利用相对低廉的过渡金属部分取代纯 Pt^[11-12], 制得二元或三元 Pt 合金电催化剂, 然而这仍不能完全摆脱对 Pt 的依赖^[13-14]. 此外, Au、Ag、Ni 和金属氧化物等也曾用于制备非铂电催化剂^[15-18]. Ag 基电催化剂具有较高的电催化活性, 价格也相对低廉^[19-20]. 碳材料负载 Ag 纳米粒子 (Ag NPs) 不仅可减少成本, 还可提高 Ag 纳米粒子表面积的有效利用率, 进而有效提高其氧还原电催化活性^[21]. 银基电催化剂对氧还原的催化活性强烈依赖于 Ag NPs 的尺寸、形貌等^[16,22]. 为控制 Ag NPs 的形貌, 在制备过程中往往需加入有机配体或表面活性剂, 而此类保护剂的加入会降低 Ag NPs 的电催化性能^[20,23]. 因此, 制备表面清洁的 Ag NPs 阴极电催化剂对燃料电池具有十分重要的意义.

单原子层厚度和尺寸小于 10 nm 的石墨烯量子点 (GQDs) 是一种新型碳基材料, 近期备受关注^[24-25]. GQDs 表面积高, 易于通过 π - π 共轭键进行表面组装^[26]. GQDs 有自上到下或从下到上两种制备途径, 制得的 GQDs 均有较多的含氧官能团以及较强的还原性能^[24,27-28].

本工作采用 GQDs 同时作为载体和还原剂, 在合成的 GQDs 溶液加入硝酸银, 在无还原剂和保护剂的条件下, 经简单加热回流即可制得负载于 GQDs、表面洁净的银纳米粒子. 使用透射电子显微镜 (TEM) 和 X-射线粉末衍射 (XRD) 分别观察与表征了该新型电催化剂的形貌和粒径. 同时, 采用电化学方法测试了 Ag NPs/GQDs 在碱性介质的氧还原电催化性能.

1 实验

1.1 试剂

柠檬酸 ($\geq 99\%$), 氢氧化钠 ($\geq 96\%$), 氢氧化钾 ($\geq 96\%$), 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$) 和 AgNO_3 ($\geq 99.8\%$), 商业 Pt/C (20%, Alfa Aesar). 高纯氧气 ($\geq 99.999\%$) 和高纯氮气 ($\geq 99.999\%$).

1.2 石墨烯量子点

GQDs 制备参照文献^[25], 方法如下: 将 2 g 柠檬酸置于 5 mL 烧杯, 加热至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min. 将

该溶液倒入 100 mL NaOH 溶液 ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 持续搅拌 20 min, 而后用 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 柠檬酸调节至 pH 为 8, 取 4 mL 该溶液加入 4 倍体积的乙醇离心洗涤, 旋转蒸发浓缩至近干, 定容 4 mL.

1.3 石墨烯量子点负载 Ag 纳米粒子

将 4 mL 纯化的 GQDs 置于 25 mL 三口烧瓶中, 100°C 油浴加热, 再加入 0.5 mL AgNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应 30 min 后终止. 并用等体积无水乙醇离心, 即得固体, 60°C 干燥备用.

1.4 结构和形貌分析

使用 D8 FOCUS X-射线粉末衍射仪 (德国布鲁克), $\text{Cu K}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 扫速 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 测试样品的 XRD. Hitachi H-600 透射电子显微镜 (TEM, 加速电压 100 kV) 观察样品的形貌.

1.5 电化学性能测试

使用电化学工作站 CHI 750D (上海辰华) 以及旋转圆盘电极系统 (美国 PINE) 测试电极电化学性能和交流阻抗 (EIS). UV-3000PC 紫外可见分光光度计 (上海美谱达) 测试样品的吸收谱图. 由 Ag/AgCl 参比电极、铂丝对电极和 $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 修饰环盘工作电极 ($\phi = 5.61 \text{ mm}$) 组成三电极体系.

玻碳 (GC) 基底经 $0.05 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉仔细研磨抛光, 依次置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸、硫酸和超纯水中超声洗涤 (6 min), 高纯氮气吹干. 再将 $14 \mu\text{L Ag NPs}/\text{GQDs}$ ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 均匀地滴涂于基底表面, 即得工作电极. 使用同样方法制备的商业 Pt/C 电极作比较.

2 结果与讨论

2.1 Ag NPs/GQDs 的形貌和结构表征

图 1A 和 B 分别是 GQDs 和 $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 两种样品的 TEM 照片. 从图 1A 可看出, GQDs 样品平均直径约 4.6 nm , 高分辨率电镜插图显示 GQDs 具有良好的结晶结构, 晶格间距 0.23 nm , 符合石墨烯的晶格特征 ($11\bar{2}0$)^[29]. 图 1B 显示 $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 样品的平均粒径 18 nm , 表明在合成过程中未加入任何还原剂和保护剂, 仅在 GQDs 存在条件下可制备 Ag NPs. 应该指出, 为制得金属纳米粒子, 通常需加入一定的表面保护剂或有机配体以控制纳米粒子的尺寸及形貌. 而这些有机基团保护的纳米粒子电催化剂, 其表面稳定剂将大大降低其电催化性能. 把银纳米粒子原位还原于石墨烯量子点表面, 稳定的石墨烯量子点载体及洁净的 Ag 纳米粒子

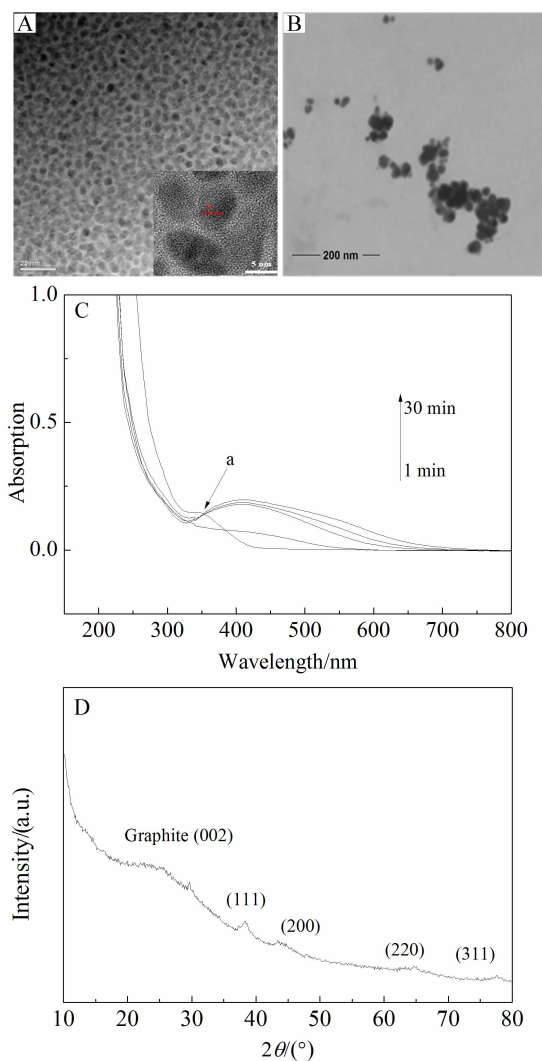


图 1 A. GQDs 样品的 TEM 照片; B. $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 样品的 TEM 照片; C. GQDs 和 $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 制备过程的不同回流时间吸收光谱图; D. $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 纳米样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 Transmission electron micrographs (TEM) of A. GQDs (inset shows higher magnification) and B. $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$; C. UV-Vis absorption spectra measured during preparations of GQDs and $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ at different refluxing time; D. XRD pattern of the synthesized $\text{Ag NPs}/\text{GQD}$

表面使其极适宜作为电催化剂.

图 1C 显示了 GQDs 和 $\text{Ag NPs}/\text{GQDs}$ 制备过程溶液 UV-Vis 吸收光谱随不同加热回流时间的变化. 谱线 a 是起始 GQDs 的 UV-Vis 吸收光谱, 位于 350 nm 处的吸收峰为 GQDs 特征峰^[30]. 10 min 后, GQDs 的 UV-Vis 吸收峰消失. 随着反应进行, 400 nm 处有明显的吸收峰, 即为典型的银纳米粒子表

面等离子体共振吸收峰,此吸收峰的强度随时间增加而增强. 30 min 后, 此峰值已不再增加. 该紫外-可见吸收光谱表明 Ag NPs 已经成功制备.

Ag NPs/GQDs 纳米样品的 XRD 衍射图谱如图 1D 所示. 从图可清晰地看到, 38.41° , 44.47° , 64.51° 和 77.59° 处有明显的衍射谱峰, 分别归属于 *fcc* Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 结晶面. 此外, Ag NPs/GQDs 纳米复合材料的 XRD 衍射谱在 $2\theta \approx 22.51^\circ$ 和 $2\theta \approx 25.57^\circ$ 处有两个宽的衍射谱峰, 可归属于石墨晶面 (002)^[26]. 此结果表明, 石墨烯量子点和硝酸银混合溶液经简单的加热回流即可成功制得负载的 Ag 纳米晶体.

2.2 Ag NPs/GQDs 的交流阻抗谱

为研究 Ag NPs/GQDs 电极的电子传递性能, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液分别测试了玻碳和 Ag NPs/GQDs 电极的交流阻抗谱(EIS)(图 2). 可以看出, Ag NPs/GQDs 的 EIS 图中高频区半圆直径小于裸 GC, 表明 Ag NPs/GQDs 的电阻较小, 具有良好的电子传递性能有利于其表面的电催化反应.

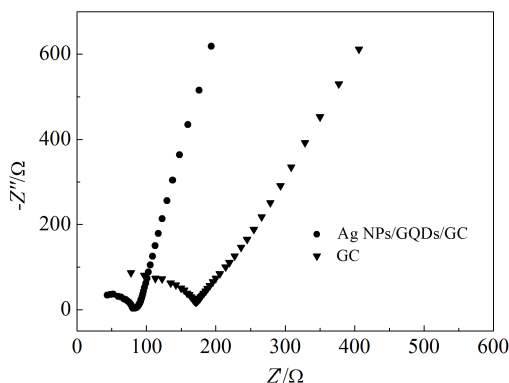


图 2 Ag NPs/GQDs 和 GC 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 EIS 图谱

Fig. 2 EIS of Ag NPs/GQDs and GC electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

2.3 Ag NPs/GQDs 的氧还原电催化性能

图 3 给出了 Ag NPs/GQDs 分别在氮气和氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液的循环伏安曲线. 可以看到, Ag NPs/GQDs 电极在氮气饱和的碱性溶液的循环伏安曲线在 1.19 V(a)、1.25 V(b)和 1.31 V(c)处分别有 3 个氧化电流峰, 对应于 Ag_2O 的氧化峰. 反向扫描时, 0.05 V 附近出现一强还原电流峰, 对应着 Ag_2O 的还原峰. 该曲线有明显的 Ag 金

属的电化学特征. 当电解质溶液通入氧气, 其曲线发生了明显的变化. 在 0.54 V 产生了 1 个明显的氧气还原电流峰, 该结果表明, Ag NPs/GQDs 对氧还原有着显著的电催化活性.

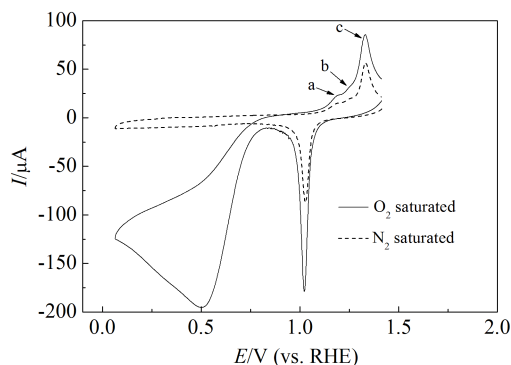


图 3 Ag NPs/GQDs/GC 电极在氮气或氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线 (扫速 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Ag NPs/GQDs/GC electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution saturated with N_2 and O_2 , respectively (scan rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

图 4A 是 Ag NPs/GQDs 旋转圆盘电极(RDE)在氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中、不同转速下的线性扫描伏安曲线. 从图中可见, 随电极转速(ω)增大, 电流密度(J)也随之增加. 据 Koutecky-Levich 方程^[31-32]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$$B = 0.2nF(D_0)^{2/3}v^{-1/6}C_0 \quad (2)$$

J 为电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), n 为电子转移数, F 为法拉第常数 ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A 为电极面积 (0.247 cm^2), D_0 为扩散系数 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v 为动力学粘度 ($0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_0 为溶液的饱和氧浓度 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), ω 为旋转转速 ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$).

图 4B 给出了 Koutecky-Levich (J^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) 曲线. 在 $100 \sim 1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下, 电流密度倒数 (J^{-1}) 与转速的平方根倒数 ($\omega^{-1/2}$) 成线性关系. 众所周知, 氧还原可通过高效的 4 电子途径直接还原为水, 或者 2+2 电子途径经两步还原生成最终产物水. 据拟合直线斜率及方程(2)可计算不同电位下氧还原反应的电子转移数(图 4B 插图), 在 0.31 至 0.61 V 电位 O_2 可通过 4 电子途径还原为水, 这表明 GQDs 负载 Ag 纳米粒子对氧还原有较高的

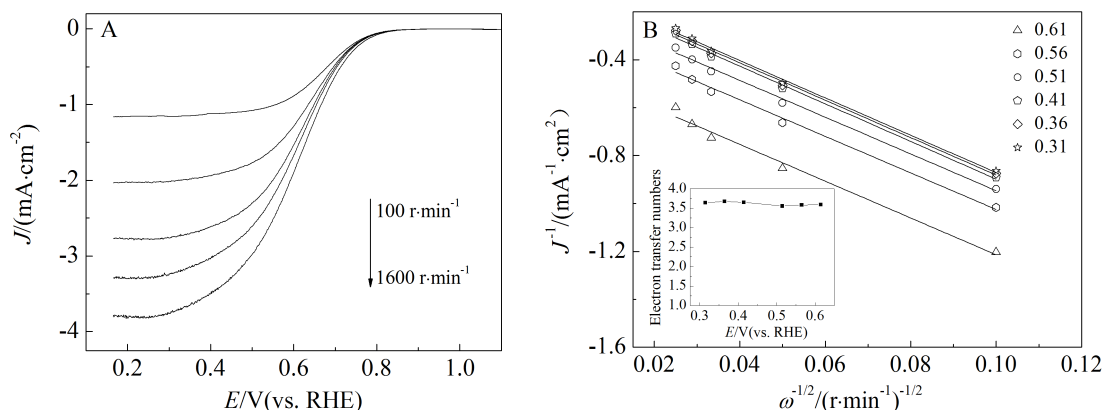


图 4 A. Ag NPs/GQDs 盘电极在氧气饱和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液的极化曲线; B. Koutecky-Levich 曲线(插图: 电位-电子转移数曲线)

Fig. 4 A. Polarization curves of Ag NPs/GQDs obtained using a rotating disk electrode for ORR in O_2 saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution; B. Koutecky-Levich plots for Ag NPs/GQDs obtained from the RDE measurements in A (inset shows the potential-dependent electron transfer number)

电催化活性,可高效一步反应途径生成水。

图 5A 给出了 Ag NPs/GQDs 和 Pt/C(20%) 旋转圆盘电极在氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的极化曲线 (转速为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。从图中可以看出,与 Pt/C(20%) 电极相比,Ag NPs/GQDs 电极的 ORR 起始还原电位有较大的负移,而 ORR 电流密度接近。图 5B 得出,Ag NPs/GQDs 和 Pt/C (20%) 电极在 0.66 V 电位、转速 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的计时电流。从图中可以观察到,2000 s 后 Pt/C 的电流密度衰减了 48.3%, 在相同条件下,Ag NPs/GQDs 修饰电极的电流密度衰减了 30.0%, 这表明 Ag NPs/GQDs 有更好的电化学稳定性。

图 6A 示出 Ag NPs/GQDs/GC 电极在氧气饱和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇,其循环伏安曲线并无明显变化,表明 Ag NPs/GQDs 具有出色的抗甲醇毒化能力。相反,Pt/C 电极的循环伏安曲线发生显著的变化,甲醇呈现明显的氧化电流峰,表明其对甲醇有明显的电催化活性(图 6B)。Ag NPs/GQDs 电极有更好的抗甲醇毒化性能,其氧还原有较负的起始电位与较高的还原电流,高电化学稳定性以及优良的抗甲醇毒化性能使其有望在碱性燃料电池阴极电催化剂有更大的应用潜力。

3 结 论

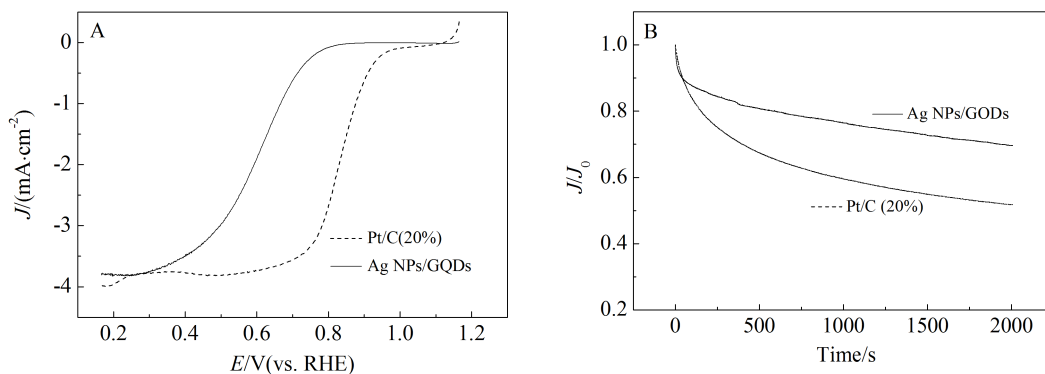


图 5 Ag NPs/GQDs 和 Pt/C(20%) 旋转圆盘电极氧气饱和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的极化曲线(A)及电流密度-时间衰减曲线(B)

Fig. 5 A. RDE polarization curves of ORR in O_2 saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solutions at Ag NPs/GQDs and commercial Pt/C(20%); B. The relative decreases in current density with time for Ag NPs/GQDs and commercial Pt/C(20%)

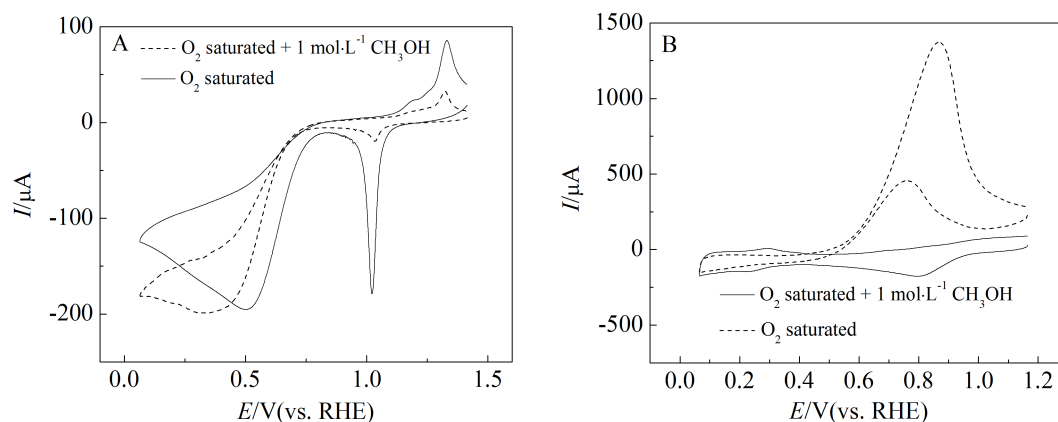


图6 Ag NPs/GQDs/GC(A)和Pt/C/GC(B)电极在O₂饱和的1 mol·L⁻¹ KOH溶液加入1 mol·L⁻¹ 甲醇前后的循环伏安曲线
Fig. 6 CVs of Ag NPs/GQDs/GC (A) and Pt/C/GC (B) electrodes in O₂ saturated 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution with and without adding 1 mol·L⁻¹ CH₃OH

以石墨烯量子点作为载体,成功制得无有机配体和表面活性剂保护的银纳米粒子.该合成的复合纳米粒子有良好的晶体结构,平均尺寸为18 nm. Ag NPs/GQDs 新型复合纳米电极在碱性电解质中,氧可经高效的4电子反应途径还原为水,具有优良的电催化性能.与Pt/C(20%)催化剂相比,无有机配体和表面活性剂保护的Ag NPs/GQDs电极有更优良的稳定性和抗甲醇毒化性能.石墨烯量子点负载银纳米粒子有望作为阴极电催化剂应用于碱性燃料电池.

参考文献(References):

- [1] Jacobson M Z, Colella W G, Golden D M. Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles[J]. *Science*, 2005, 308(5730): 1901-1905.
- [2] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.
- [3] Chen Z W, Higgins D, Yu A P, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3167-3192.
- [4] Ou L H, Chen S L. Comparative study of oxygen reduction reaction mechanisms on the Pd(111) and Pt(111) surfaces in acid medium by DFT[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(3): 1342-1349.
- [5] Peng Z M, Yang H. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of Pt-on-Pd bimetallic heteronanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22): 7542-7543.
- [6] Liu L, Samjeske G, Nagamatsu S, et al. Enhanced oxygen reduction reaction activity and characterization of Pt-Pd/C bimetallic fuel cell catalysts with Pt-enriched surfaces in acid media[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23453-23464.
- [7] Feng Y, Alonso-Vante N. Nonprecious metal catalysts for the molecular oxygen-reduction reaction[J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2008, 245(9): 1792-1806.
- [8] Wang R Y, Xu C X, Bi X X, et al. Nanoporous surface alloys as highly active and durable oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5281-5286.
- [9] Chen D, Tang L H, Li J H. Graphene-based materials in electrochemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3157-3180.
- [10] Wu L F, Feng H B, Liu M J, et al. Graphene-based hollow spheres as efficient electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 10839-10843.
- [11] Chen W, Kim J M, Sun S H, et al. Electrocatalytic reduction of oxygen by FePt alloy nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3891-3898.
- [12] Kang Y J, Ye X C, Chen J, et al. Design of Pt-Pd binary superlattices exploiting shape effects and synergistic effects for oxygen reduction reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(1): 42-45.
- [13] Hwang S J, Yoo S J, Jang S, et al. Ternary Pt-Fe-Co alloy electrocatalysts prepared by electrodeposition: Elucidating the roles of Fe and Co in the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2483-2488.
- [14] Sarkar A, Murugan A V, Manthiram A. Pt-encapsulated Pd-Co nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Langmuir*, 2010, 26(4): 2894-2903.

- [15] Zhang Q, Li W, Wen L P, et al. Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF_3COOAg as a precursor[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(33): 10234-10239.
- [16] Shim J H, Yang J, Kim S J, et al. One dimensional Ag/Au/Ag-Cl nanocomposites stemmed from Ag nanowires for electrocatalysis of oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 15285-15290.
- [17] Lee Y, Loew A, Sun S H. Surface- and structure-dependent catalytic activity of Au nanoparticles for oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 755-761.
- [18] Roche I, Chainet E, Chatenet M, et al. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline medium: Physical characterizations and ORR mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(3): 1434-1443.
- [19] Zhang D(张栋), Zhang C Z(张存中), Mu D B(穆道斌), et al. A Review of Ag-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2013, 71(8): 1101-1110.
- [20] Lu Y Z, Chen W. Sub-nanometre sized metal clusters: From synthetic challenges to the unique property discoveries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(9): 3594-3623.
- [21] Guo J S, Zhou J, Chu D, et al. Tuning the electrochemical interface of Ag/C electrodes in alkaline media with metallophthalocyanine molecules[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(8): 4006-4017.
- [22] Liu M, Chen W. Green synthesis of silver nanoclusters supported on carbon nanodots: Enhanced photoluminescence and high catalytic activity for oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24): 12558-12564.
- [23] Wei W T, Chen W. "Naked" Pd nanoparticles supported on carbon nanodots as efficient anode catalysts for methanol oxidation in alkaline fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 85-88.
- [24] Zhang Z P, Zhang J, Chen N, et al. Graphene quantum dots: An emerging material for energy-related applications and beyond[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8869-8890.
- [25] Dong Y Q, Li G L, Zhou, N N, et al. Graphene quantum dot as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(19): 8378-8382.
- [26] He G Q, Song Y, Liu K, et al. Oxygen reduction catalyzed by platinum nanoparticles supported on graphene quantum dots[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(5): 831-838.
- [27] Peng J, Gao W, Gupta B K, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 844-849.
- [28] Shen J H, Zhu Y H, Yang X L, et al. Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(31): 3686-3699.
- [29] Li L L, Ji J, Fei R, et al. A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14): 2971-2979.
- [30] Pan D Y, Guo L, Zhang J C, et al. Cutting sp^2 clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3314-3318.
- [31] Chen W, Chen S W. Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(24): 4386-4389.
- [32] Liu M J, Dong Y Z, Wu Y M, et al. Titanium nitride nanocrystals on nitrogen-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(44): 14781-14786.

Synthesis of Silver Nanoparticles Supported on Graphene Quantum Dots for Oxygen Reduction Reaction

JU Jian, CHEN Wei*

*(State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)*

Abstract: Silver-based catalysts have been extensively investigated as the platinum substituted catalysts due to their high catalytic efficiency, low cost and long-term durability. In this study, the surfactant-free silver nanoparticles supported on graphene quantum dots were synthesized through a facile approach without addition of any other protecting ligands and reducing agents. The “surface-clean” silver nanoparticles had remarkable electrocatalytic performance towards oxygen reduction reaction (ORR) with the most efficient four-electron transfer process. Compared with commercial Pt/C catalyst, the hybrid nanoparticles showed comparable catalytic performance for ORR but much higher tolerance to methanol. Such silver nanoparticles supported on graphene quantum dots may have promising applications in alkaline fuel cells as an efficient Pt-free catalyst with high catalytic performance and low cost.

Key words: silver nanoparticles; graphene quantum dots; oxygen reduction; electrocatalyst