

铁/氮共掺杂碳催化剂的制备及其电催化氧还原性能研究

陈 康 柳 璐 张 蓉* 姜孟秀 王文洋 崔子祥

(太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘 要 以硫酸铁铵和硫酸铵为金属源和氮源、以活性炭为碳载体,采用高温热处理法合成了铁/氮共掺杂碳(Fe-N/C)催化剂。采用 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪表征催化剂的结构和组成,探究催化剂催化氧还原反应的活性位点。结果表明,Fe-吡啶氮-C 结构是催化剂中最重要的催化活性位点。采用循环伏安法(CV)和线性扫描伏安法(LSV)研究了催化剂中氮含量对氧还原反应电催化活性的影响。结果表明催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800 催化活性最佳且峰电位达到 0.91V(vs.RHE),接近 Pt/C 催化剂的活性,同时具有更好的甲醇耐受性,其催化氧还原反应的电子转移数为 3.94。催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800 氧还原反应以 4e⁻ 转移、生成水的途径为主。

关键词 氧还原反应,铁/氮共掺杂碳催化剂,非贵金属,活性位

Exploration on preparation of Fe-N/C and its electrocatalytic oxygen reduction performance

Chen Kang Liu Lu Zhang Rong Jiang Mengxiu Wang Wenyang Cui Zixiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract Fe/nitrogen doped carbon (Fe-N/C) catalysts were synthesized by pyrolyzing ammonium iron sulfate and ammonium sulfate supported on carbon at high temperature. X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the electrocatalysts in terms of the structure and composition and revealed the catalytic active sites of the catalysts. The characterization studies indicated that Fe-pyridinic-N-C was the most important of the catalytic active sites and responsible for the ORR catalytic activity of Fe-N/C in alkaline electrolyte. The effects of different nitrogen contents in the catalyst on the electrocatalytic activity of oxygen reduction were investigated by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The results shown that the catalyst Fe-N_{24.75}/C-800 showed the best catalytic activity and the peak potential reached 0.91V (vs. RHE), which was close to the activity of Pt/C catalyst and exhibited better methanol tolerance. The overall electron transfer number for catalyzed by the Fe-N_{24.75}/C-800 was determined to be 3.94, suggesting that the oxygen reduction reaction on Fe-N_{24.75}/C-800 catalyst involved the predominating 4-electron transfer pathway from O₂ to H₂O.

Key words oxygen reduction reaction, Fe-N/C catalyst, non-noble metal, active site

燃料电池是将化学能转换为电能的装置,具有清洁、环保、高效的特点。在燃料电池中,与阳极反应相比,阴极的氧还原反应(ORR)速率非常迟缓,因此成为整个反应的限制步骤。基于贵金属 Pt 的催化剂是目前对 ORR 催化性能较好的催化剂。然而,高成本和低稳定性限制了 Pt 基催化剂的进一步发展和商业化大规模应用。因此,研究开发催化活

性高、经济耐用的非贵金属催化剂以取代 Pt 基催化剂是解决问题的关键^[1]。近年来,研究人员对各种非 Pt 基催化剂,包括杂原子掺杂碳材料、过渡金属氧化物、金属-氮/碳(Me-N/C)催化剂等进行了大量研究。在各种非 Pt 基催化剂中,最具有发展前景的催化剂为过渡金属-氮/碳复合催化剂,良好的催化性能、耐甲醇性和低廉的价格使其有望取代 Pt 基催

基金项目:山西省自然科学基金项目(2013011012-1)

作者简介:陈康(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米复合材料制备及应用。

联系人:张蓉(1965-),女,教授,从事纳米非金属材料电化学性能研究工作。

化剂成为新一代 ORR 催化剂^[2-3]。

自 Jasinski^[4]报道过渡金属-氮/碳材料可作为碱性介质中的 ORR 催化剂以来,许多类似催化剂被合成出来^[5-6]。其中,钴基和铁基催化剂^[7-8]显示出优异的 ORR 电催化性能。此外,研究人员还致力于探索 Me-N/C 催化剂对 ORR 的催化机理,因为 Me-N/C 催化剂活性位点仍存在诸多争议^[9]。Pérez-Alonso 等^[10]的研究表明,铁-氮掺杂碳纳米管(Fe/N/CNTs)催化剂的 ORR 性能受纳米管表面氮含量的影响。Tylus 等^[11]在碳载体上制备了 Fe-N 配合物,研究结果表明催化剂中的 Fe-N_x 结构是碱性介质中 ORR 的催化活性位点。Geng 等^[12]的研究表明氮掺杂碳纳米管在酸性和碱性溶液中对 ORR 均具有良好的电催化活性,且电催化活性随碳纳米管表面氮含量的增加而增加。

由此可见,氮掺杂的碳材料表现出良好的催化活性,氮的掺杂已被确定为构成催化活性位点的不可或缺的因素。为了研究 Me-N/C 的活性位点,研究人员大都使用有机含氮化合物,如三聚氰胺^[13]、双氰胺^[14]、三亚乙基四胺^[15]等作为氮源来制备 Me-N/C 催化剂。结果发现 Me-N/C 中的氮组分,如吡啶氮或吡咯氮决定着催化活性^[16],但催化剂 Me-N/C 中的吡啶氮或吡咯氮这些不同类型的氮是如何产生的尚不明确。

为进一步明确氮形态的形成条件及其催化 ORR 的活性位点,本研究以硫酸铁铵和硫酸铵作为铁前驱体和氮源,活性炭 BP2000 作为碳载体,经高温热处理合成了 Fe-N_x/C-800 系列催化剂,考察了催化剂表面氮形态及其含量对催化剂活性的影响,并测试了催化剂的 ORR 性能。通过 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪表征了 Fe-N_x/C-800 催化剂的组分和催化活性位点。此外,还研究了该催化剂的耐甲醇性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓硝酸(质量分数 63%),分析纯,北京化工厂;活性炭 BP2000(纯度>99.99%),美国 Cabot Company;硫酸铁铵,分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司;硫酸铵,分析纯,北京化工厂;氮气(纯度 99.99%);氧气(纯度 99.9%);NaOH,分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, Lab X-XRD-6000 型),日本岛津公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,

XSAM800-XPS 型),日本岛津公司;电化学工作站(CHI660E 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 Fe-N_x/C 催化剂的制备

称取 10.0g 活性炭 BP2000,与 200mL 质量分数为 63%的浓硝酸均匀混合后在室温下搅拌 12h,过滤悬浮液用去离子水洗涤多次,于 85℃烘箱中干燥,研磨成粉末备用。将 44mg 硫酸铁铵溶于 30mL 去离子水中超声处理 30min,将 20mL 不同含量硫酸铵(相当于碳载体质量的 2.75%, 13.75%, 24.75%, 30.25%和 35.75%)溶液缓慢加入上述溶液中。超声处理 30min 后,将 0.4g 经过预处理的活性炭 BP2000 加入上述混合溶液中超声处理 45min,过滤干燥后得到黑色固体粉末。将黑色固体粉末放入石英舟,在 N₂ 保护下升温至 800℃热解 2h,升温速率为 10℃/min。待样品温度冷却至室温后,得到目标催化剂并命名为 Fe-N_x/C-800(*x* 是氮源相对于碳载体的含量,质量分数),将样品研磨后得到细粉末。

为了进行对比,在不添加铁源和氮源的条件下制备出催化剂样品 BP2000-800。采用相同方法制备出无铁源催化剂 N/C-800 及无氮源催化剂 Fe/C-800 样品。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪分析催化剂的化学结构和组成,测试条件:镍过滤 Cu K_α 辐射源(Cu K_α, λ = 0.15406nm),工作电流 40mA、工作电压 40kV, 2θ 角度范围 10~80°。采用 X 射线光电子能谱仪分析催化剂的表面结构,X 射线源采用 Al(148.6eV),结合能采用 Au4f7/2(84.00eV)校准。采用电化学工作站测试催化剂的电化学性能。

1.4 电化学性能测试

电化学性能测试采用三电极体系在 0.1mol/L NaOH 溶液中进行。Pt 片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,催化剂修饰玻碳电极(GCE, 直径 3mm)为工作电极。在 0.1mol/L NaOH 溶液中,SCE 与可逆氢电极(RHE)的电位相差 1.0154V,修饰电极的制备方法见参考文献[17]。

2 结果与讨论

2.1 不同氮含量催化剂对 ORR 活性的影响

通过循环伏安法(CV)研究 Fe-N_x/C-800 催化剂在碱性介质中对 ORR 的催化活性。在扫描速率为 5mV/s 条件下,氮含量为 24.75%(wt, 质量分数,下同)的 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂在 O₂ 和 N₂ 饱

和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图见图 1。由图可知,在 N_2 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂在 0~1.6 V 之间未出现含有明显氧化还原峰的准矩形 CV 曲线图,而在 O_2 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中,催化剂在 0.79 V (vs.RHE) 处出现了氧的还原峰,表明 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂对 ORR 具有明显的电催化活性。

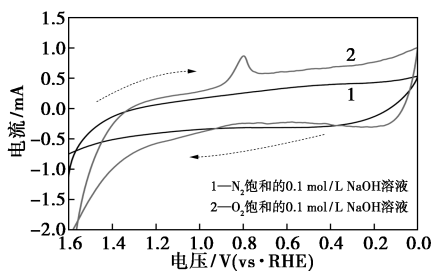


图1 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂在 O_2 和 N_2 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图

在扫描速率为 5 mV/s 条件下,氮含量不同的 $Fe-N_x/C-800$ ($x = 2.75\%, 13.75\%, 24.75\%, 30.25\%, 35.75\%$, wt, 质量分数,下同) 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图见图 2, $Fe-N_x/C-800$ 催化氧还原峰电位与硫酸铵含量的关系曲线图见插图。由图 2 可知,催化剂的 CV 曲线中均出现了氧的还原峰,表明该系列催化剂对 ORR 具有电催化活性。进一步分析出峰位置可知氮含量不同的催化剂对 ORR 的催化效果不同。从图 2 的插图可知, $Fe-N_x/C-800$ 催化剂对 ORR 的催化活性明显受氮含量的影响,且 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂具有最大阴极峰电位并表现出对 ORR 的最佳催化活性,这些结果表明催化剂的活性位点数量与氮含量有关。

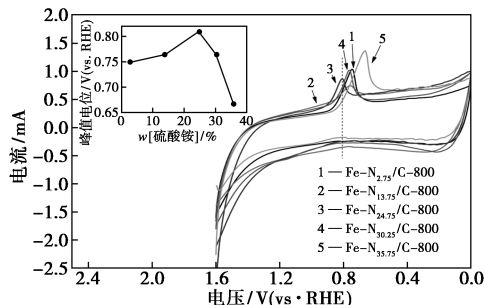


图2 $Fe-N_x/C-800$ 催化剂在 O_2 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图; $Fe-N_x/C-800$ 催化氧还原峰电位与硫酸铵含量的关系曲线图(见插图)

2.2 XRD 分析

图 3 为 $Fe-N_x/C-800$ 催化剂的 XRD 谱图。从图可以看出,所有催化剂在衍射角 $2\theta = 30^\circ$ 和 62.5°

处都出现衍射峰,对应于 Fe_3O_4 的 (022) 和 (044) 晶面^[18],这 2 个峰的衍射强度随氮含量的增加明显增强,当氮含量超过 24.75% 时,这 2 个衍射峰强度开始减弱。所有催化剂在 $2\theta = 35.6^\circ$ 处均出现了归属于渗碳体 Fe_3C 的强衍射峰,当氮含量为 24.75% 时,衍射峰强度达到最大。此外,所有催化剂在 $2\theta = 42.9^\circ$ 和 56.6° 处均出现归属于氮化铁 (Fe_2N) 的衍射峰^[19],并且当氮含量为 24.75% 时,衍射峰强度最强。因此可得出结论: Fe_3O_4 、 $Fe-N$ 和 $Fe-C$ 结构都可能成为催化剂活性位点。

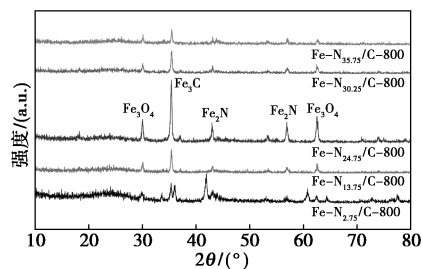


图3 $Fe-N_x/C-800$ 催化剂的 XRD 谱图

2.3 XPS 分析

图 4 为 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 和 BP2000-800 催化剂的 XPS 全谱图。由图可以看出, $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂中含有 C, O, Fe 和 N 元素,而 BP2000-800 中仅含有 C 和 N 这 2 种元素。 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 催化剂的 C1s 峰值右移到比 BP2000-800 结合能更高的位置(见插图),表明催化剂上的 C 原子已与具有高结合能的 N 原子结合,证明 N 原子已成功掺杂到碳载体中。

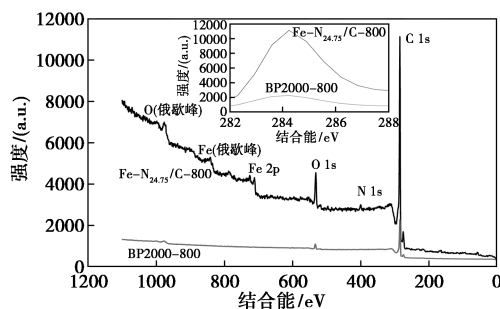


图4 $Fe-N_{24.75}/C-800$ 和 BP2000-800 催化剂的 XPS 全谱图

通过 XPS 测定的 $Fe-N_x/C-800$ 催化剂样品表面元素组成见表 1。由表可知,在制备 $Fe-N_x/C-800$ 催化剂过程中,随着硫酸铵含量的增加,催化剂表面总氮含量从 0.74% 依次增加到 2.20%,再次证明在热处理过程中氮原子已成功掺杂到碳载体中。从表 1 看出:随着氮含量的增加,催化剂表面 Fe 含

量提高;但氮含量超过 2.07% (对应硫酸铵质量分数 30.25%) 时, Fe 含量减少, 表明催化剂表面 Fe 含量与氮含量有关, 且含量适宜的 Fe 有助于改善氮原子的掺杂。ORR 峰值电位随着氮含量的增加而增加, 且当氮含量为 1.49% [对应硫酸铵质量分数 24.75%] 时达到最大值, 这表明 Fe-N_x/C-800 的催化活性与氮含量不呈线性关系, 但氮和铁原子共同掺杂到碳载体中可能是 Fe-N_x/C-800 对 ORR 活性增强的原因。同时 Fe-N_x/C-800 表面的硫含量也随着催化剂中硫酸铵含量的增加而增加。尽管催化剂 Fe-N_{30.25}/C-800 和 Fe-N_{35.75}/C-800 中氮和铁含量较高, 但其电催化活性反而降低, 表明硫原子的存在对电催化 ORR 不利。

表 1 XPS 测定的 Fe-N_x/C-800 催化剂样品表面元素组成

样品	原子分数/%				
	C	N	O	Fe	S
Fe-N _{2.75} /C-800	91.77	—	7.49	0.74	—
Fe-N _{13.75} /C-800	89.77	0.74	8.44	1.05	—
Fe-N _{24.75} /C-800	85.57	1.49	11.81	1.13	1.50
Fe-N _{30.25} /C-800	85.01	2.07	9.63	1.79	1.79
Fe-N _{35.75} /C-800	85.77	2.20	8.71	1.53	—

注:—表示低于检测限。

Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的高分辨率 XPS 谱图见图 5。图 5(a) 为 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 C1s XPS 谱图。由图可知, 结合能为 284.6eV、286.0eV、288.0eV 和 290.2eV 处的 4 个峰, 分别对应于 C=C、C=N、C—N 和 O—C=O 结构^[20], 表明掺杂的氮原子与碳原子结合形成 N-C(sp²) 和 N-C(sp³) 结构。图 5(b) 为 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 Fe2p XPS 谱图。由图可以看出: 结合能为 711.06eV 和 724.22eV 处的峰分别归属于 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2}, 表明存在 Fe(III); 结合能为 716.46eV 处的峰也对应于 Fe(III)^[21]。图 5(c) 为 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 N1s XPS 谱图。由图可知, 在结合能 398.4eV、400.3eV 和 402.4eV 处出现 3 个峰。结合能为 402.4eV 的峰归属于氧化氮(原子分数 14.19%), 结合能为 398.4eV 和 400.3eV 处的峰分别对应于吡啶氮(原子分数 48.12%) 和铁基氮(原子分数 37.69%)^[22], 且在 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的总氮含量中占比最大, 表明吡啶氮和铁基氮结构可能是 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂活性位点的有效组分^[23]。

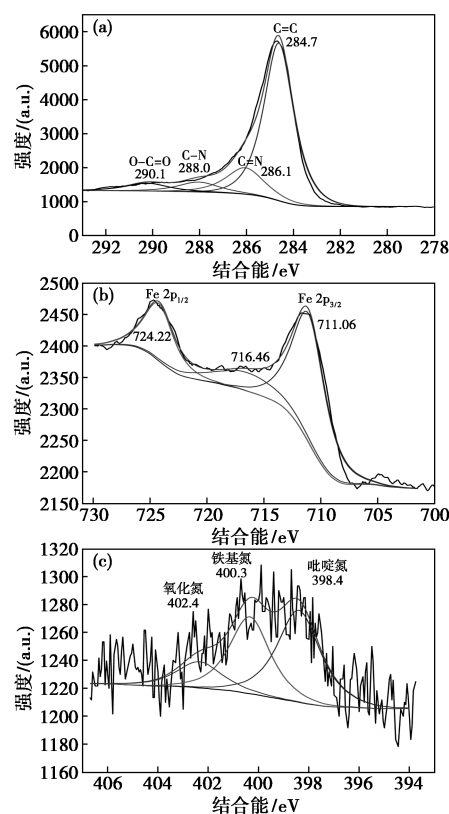


图 5 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的高分辨率 XPS 谱图
[(a) C1s; (b) Fe2p; (c) N1s]

为了明确催化剂中不同氮结构的作用, 进一步分析了催化剂 Fe-N_x/C-800 ($x=13.75\%$, 24.75% , 30.25% , 35.75%) 的 N1s XPS 谱图。氮结构一般可分为以下 5 种类型: 吡啶氮 (397~399.5eV), Me-N_x (399~400.5eV), 吡咯氮 (400.5~400.9eV), 石墨氮 (401~402eV) 和氧化氮 (402~405eV)^[22], 就 ORR 活性而言, 吡啶氮和吡咯氮是活性位点的有效部分^[15]。

2.4 催化剂活性位点研究

为探究催化剂活性位点的结构, 通过 CV 曲线对比了催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800、BP2000-800、N/C-800 和 Fe/C-800 的 ORR 活性。不同类型催化剂在 O₂ 饱和的 0.1mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图见图 6。由图可知, Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂表现出最佳活性, 无氮源催化剂 Fe/C-800 及无铁源催化剂 N/C-800 显示中等活性, 当氮源和铁源均不存在时, BP2000-800 催化剂活性最差, 表明氮原子掺入碳载体中形成的 N—C 键能够促进氧的吸附和还原。当铁源和氮源同时引入碳载体 BP2000 时, Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 ORR 活性得到明显提升。这表明碳载体中铁原子和氮原子的共掺杂在电催化过程中起重要作用^[24]。Fe-N_{24.75}/C-800 催化活性提高的

原因如下:在铁离子存在下,有更多的氮原子掺杂到碳载体中以形成更多的 N—C 键,金属可能作为催化剂促进 N—C 键的形成^[14];铁离子也可以与 N—C 的氮原子键合形成 Fe-N-C 结构,成为 ORR 的活性位点。因为铁原子结合氮原子形成 Fe-N-C 导致其极性增加,使得氧容易吸附在 Fe-N-C 的碳原子上以便被还原。结合 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 XPS 谱图(见图 5),认为吡啶氮提高催化剂电催化 ORR 活性的原因是,吡啶氮中的氮原子不仅与碳平面边缘上的 2 个碳原子结合,而且还与铁原子结合形成 Fe-N-C 结构,从而使碳载体上六元环平面碳原子上的电子云强烈地偏离碳原子,使得氧分子易被吸附到催化剂上以便更好地被还原。此结论表明了铁也是活性位点的有效组分,主要以 Fe-N_x 或 Fe-N-C 形式存在,其氮结构属于带有一对孤电子的吡啶氮而不是吡咯氮或石墨氮。

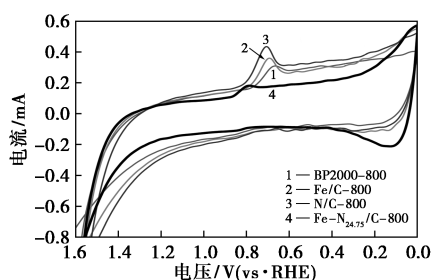


图 6 不同类型催化剂在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的 CV 曲线图

2.5 线性扫描伏安法测试

为了了解 ORR 的动力学,在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中对不同旋转速度的旋转圆盘电极(RDE)进行线性扫描伏安法(LSV)测试。在扫描速率 5 mV/s、转速 1600 r/min 条件下,Fe-N_x/C-800 和 20% Pt/C 催化剂(Johnson Matthey 公司生产,下同)的 LSV 曲线图见图 7。由图看出,Fe-N_x/C-800 催化剂的起始电位为 0.82~0.91 V(vs. RHE),低于 20% Pt/C 催化剂的起始电位 1.07 V(vs. RHE)。

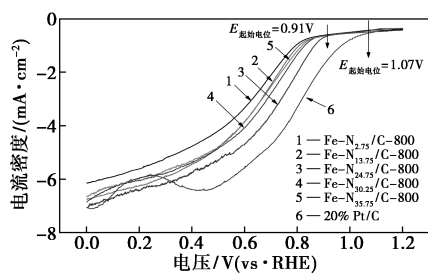


图 7 Fe-N_x/C-800 和 20% Pt/C 催化剂的 LSV 曲线图

在扫描速率 5 mV/s、转速 1000~2000 r/min 条件下,Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 LSV 曲线图见图 8。由图可知,电流密度在 0.85~1.0 V 范围内几乎不随着转速的变化而变化,表明在上述电位范围内,电流密度为电催化动力学密度。当电位低于 0.85 V 时,电流密度开始随着电极转速的变化而变化,由此可知电位低于 0.85 V 时,O₂ 扩散和动力学电流共同作用于电流密度。此外,依据不同转速下的电流密度,通过 Koutecky-Levich 方程可计算出 ORR 过程中的电子转移数。

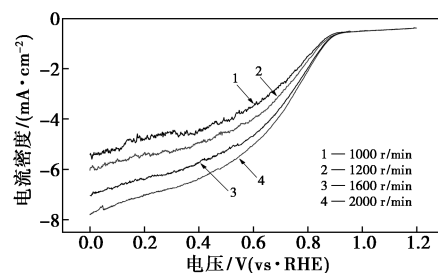


图 8 Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂的 LSV 曲线图

2.6 ORR 动力学研究

依据 Koutecky-Levich(K-L)方程^[25]对 Fe-N_x/C-800 催化剂的动力学参数进行计算和分析。

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

$$B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

$$J_K = nFkC_0 \quad (3)$$

式中, J 为测定的电流密度, mA/cm²; J_K 为动力学电流密度, mA/cm²; J_L 为扩散极限电流密度, mA/cm²; ω 为圆盘的旋转角速度($\omega = 2\pi N$, N 为圆盘转速, r/s), rad/s; F 为法拉第常数,取 96485 C/mol; n 为每个氧分子的电子转移数; C_0 为氧体积浓度,取 1.2×10^{-6} mol/cm³; D_0 为 O₂ 扩散系数,取 1.9×10^{-5} cm²/s; ν 为电解液的动力黏度,取 0.01 cm²/s; B 为直线斜率; k 代表分子 ORR 的表观速率常数。

由 Koutecky-Levich (K-L) 方程可知, J^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈线性关系, J^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 可根据 LSV 曲线测试结果得到。图 9 为 ORR 中 Fe-N_{24.75}-C-800 催化剂的 K-L 图及电子转移数(见插图)。由图看出:在 0.2~0.4 V 电位范围内,K-L 曲线均显示出良好的线性和平行性,证明在 0.2~0.4 V 电位下 ORR 具有相同的反应机理。从插图可以看出,Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂在 ORR 过程中电子转移数在 3.61~3.94 之间。由此可见,在催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800 上发生的 ORR 是接近四电子转移的过程,即氧分子

主要被还原为水。

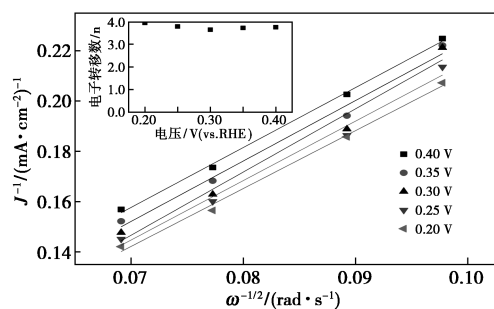


图 9 ORR 中 Fe-N_{24.75}-C-800 催化剂的 K-L 图及电子转移数(见插图)

2.7 耐甲醇性研究

在扫描速率 5mV/s 条件下,催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800、20% Pt/C 在 O₂ 饱和的 0.1mol/L NaOH 溶液以及 0.1mol/L NaOH + 0.5mol/L 甲醇(CH₃OH)溶液中的 CV 曲线见图 10。通过对比可知,Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂具有优异的耐甲醇性。

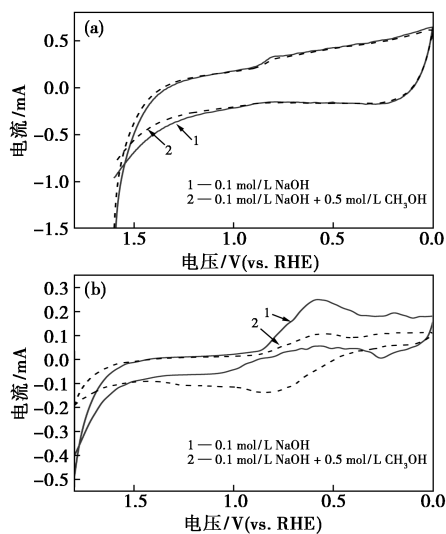


图 10 催化剂 Fe-N_{24.75}/C-800(a)和 20% Pt/C(b)在不同溶液中的 CV 曲线图

3 结论

(1)以硫酸铵和硫酸铁铵作为氮源和铁源,以活性炭 BP2000 为碳载体,利用高温热解法于 800℃ 制备了不同氮含量 Fe-N_x/C-800 催化剂。其中 Fe-N_{24.75}/C-800 表现出优异的 ORR 电催化活性和出色的甲醇耐受性。

(2)XRD 和 XPS 表征结果表明,N 和 Fe 原子成功掺杂到碳载体中,活性位点 Fe-N-C 在 ORR 的催化中起主要作用。此外,Fe-N_{24.75}/C-800 催化剂上的氧还原过程由 4e⁻ 转移途径控制,将氧分子转化为水。

参考文献

- [1] Ma L, Wang R, Li Y H, et al. Apically Co-nanoparticles-wrapped nitrogendoped carbon nanotubes from a single-source MOF for efficient oxygen reduction[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(47): 24071-24077.
- [2] Lyu D, Mollamahale Y, Huang S L, et al. Ultra-high surface area graphitic Fe-N-C nanospheres with single-atom iron sites as highly efficient non-precious metal bifunctional catalysts towards oxygen redox reactions[J]. J Catal, 2018, 368: 279-290.
- [3] 姜孟秀,张晶,李月华,等.钴/氮掺杂碳催化剂及其氧还原催化机理研究[J].电化学,2017,23(6):627-637.
- [4] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. Nature, 1964, 201: 1212-1213.
- [5] Zhu C Z, Shi Q R, Xu B Z, et al. Hierarchically porous M-N-C (M = Co and Fe) single-atom electrocatalysts with robust MN_x active moieties enable enhanced ORR performance[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(29): 18010586.
- [6] Mao X, Ling C Y, Tang C, et al. Predicting a new class of metal-organic frameworks as efficient catalyst heck for bi-functional oxygen evolution/reduction reactions[J]. J Catal, 2018, 367: 206-211.
- [7] Ren G Y, Li Y N, Chen Q S, et al. Sepia-derived N, P Co-doped porous carbon spheres as oxygen reduction reaction electrocatalyst and supercapacitor[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(12): 16032-16038.
- [8] Li J, Chen S G, Li W, et al. A eutectic salt-assisted semi-closed pyrolysis route to fabricate high-density active-site hierarchically porous Fe/N/C catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem, 2018, 6(32): 15504-15509.
- [9] Xu Y D, Chen T, Wang T, et al. Molybdenum carbide promotion on Fe-N-doped carbon nanolayers facilely prepared for enhanced oxygen reduction [J]. Nanoscale, 2018, 10(46): 21944-21950.
- [10] Pérez-Alonso F J, Abdel Salam M, Herranz T, et al. Effect of carbon nanotube diameter for the synthesis of Fe/N/multi-wall carbon nanotubes and repercussions for the oxygen reduction reaction[J]. J Power Sources, 2013, 240: 494-502.
- [11] Tylus U, Jia Q Y, Strickland K, et al. Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(17): 8999-9008.
- [12] Geng D S, Liu H, Chen Y G, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(3): 760-764.
- [13] Zhang R, Li Y H, Liu L, et al. The active site exploration of Co-based non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Ionics, 2017, 23(7): 1849-1859.
- [14] Choi C H, Lee S Y, Park S H, et al. Highly active N-doped CNTs grafted on Fe/C prepared by pyrolysis of dicyandiamide on Fe₂O₃/C for electrochemical oxygen reduction reaction [J]. Appl Catal B: Environ, 2011, 103(3/4): 362-368.

(下转第 191 页)