

Ir-N@C 催化剂在选择性制备直链醇中的应用

王振东¹, 李春虎^{1*}, 徐国强², 牟新东²

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100;

2. 中科院生物基材料重点实验室, 中科院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

摘要: 通过高温热解的方法制备出在活性炭中掺杂 N 元素的催化剂载体, 并用原位还原法将过渡金属 Ir 负载到催化剂载体上, 然后经过氧化处理制备出金属颗粒较小且分散均匀的 N 掺杂活性炭负载型 Ir 催化剂 (Ir-N@C)。Ir-N@C 多相催化剂在以乙醇与正戊醇制备直链醇 (正庚醇) 的应用中表现出一定的活性和较高的选择性。通过对催化剂的制备与反应条件的优化, 交叉缩合产物直链醇 (正庚醇) 与支链醇 (2-乙基-戊醇) 的比例可以达到 6.0:1.0, 乙醇的单程转化率达到了 45.9%。Ir-N@C 催化剂在循环实验中活性没有明显的变化, 表现出一定的稳定性及循环使用性。

关键词: 乙醇; N 掺杂活性炭; 铱; 多相催化剂; 直链醇

中图分类号: 0643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0134-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.031

Application of Ir-N@C catalyst in selective preparation of straight chain alcohols

WANG Zhen-dong¹, LI Chun-hu^{1*}, XU Guo-qiang², MU Xin-dong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. CAS Key Laboratory of Bio-based Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Nitrogen-doped activated carbon supports are prepared by high temperature pyrolysis method, and then transition metal Ir is uniformly immobilized on the supports by in-situ reduction method. Finally, the nitrogen-doped activated carbon-supported Ir catalyst (Ir-N@C) is prepared by the oxidation treatment, in which Ir metal particles have small size and are dispersed uniformly on the supports. The prepared Ir-N@C heterogeneous catalyst shows certain activity and higher selectivity in the preparation of straight chain alcohol (*n*-heptanol) from ethanol and *n*-pentanol. The mass ratio of straight chain alcohol (*n*-heptanol) to branched alcohol (2-ethyl-pentanol) among cross-condensation products can reach 6.0:1.0 and the single-pass conversion of ethanol can reach 45.9% after optimizing catalyst preparation and reaction condition. In recycling experiments, Ir-N@C catalyst shows good stability and recycling performance.

Key words: ethanol; nitrogen-doped activated carbon; Ir; heterogeneous catalyst; straight chain alcohol

无污染、可持续的新能源对解决当前存在的环境问题及能源危机具有重要的意义。近年来, 生物质及其平台化合物分子的高效催化转化制备高附加值化学品及燃料引起了科研工作者的兴趣, 如生物乙醇和丁醇^[1]。由于乙醇具有较低的能量密度和存储问题, 一定程度上限制了生物乙醇直接作为燃料的应用^[2]。对此, 人们开发了以乙醇为原料, 通过碳链增长的方法制备长链醇及其衍生物, 如通过 Guerbet 缩合反应实现碳链增长的典型转化策略^[3-4]。近期报道的醇缩合反应催化体系包括 Ru^[5]、Ir^[6]等均相、多相金属催化体系^[7-8]。但是, 高效催化体系的开发仍待进一步的研究与探索。

在 Guerbet 缩合反应中, 醇经过脱氢、缩合、脱水及加氢等基元反应步骤即可生成碳数增长的饱和长链醇。然而所得长链醇均为 β -取代的支链醇, 关于直链醇的合成目前研究较少。直链醇作为一类重

要的精细化工原料及有机合成中间体, 一般是经过相应醛的催化加氢方法获得, 该方法具有能耗高、污染环境等缺点。因此, 开发新型直链醇生产路线是解决上述问题的关键。

近期, 本实验室开发了 N 掺杂碳负载型多相金属 Pd^[9] 和 Ir^[10] 催化体系用于高选择性制备异丁醇等长链醇化合物。作为前期实验的延伸, 笔者首先制备了一系列 N 掺杂活性炭负载型 Ir 金属催化剂, 然后将其应用到由乙醇和正戊醇通过选择性的交叉缩合反应制备正庚醇的研究中, Ir-N@C 多相催化剂在反应中表现出一定的活性、较高的选择性及水热稳定性。

1 试剂与仪器

氯化铱 (铱的质量分数 $\geq 60\%$), 陕西开达化工有限责任公司生产; 乙醇、正戊醇、甲苯、四氢呋喃、

收稿日期: 2017-10-24; 修回日期: 2018-03-11

作者简介: 王振东 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化化学, wangzhendong-ouc@163.com; 李春虎 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化化学, 通讯联系人, 0532-66781527, lichunhu@ouc.edu.cn。

无水乙醚、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸钾, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产; 正十二烷, AR, 科密欧试剂公司生产; 活性炭 VXC72R, 美国 CARBOT 公司生产; 1,10-菲罗啉一水合物(N_{III}), AR, 郑州阿尔法化工有限公司生产; 8-羟基喹啉(N_{II}), AR, 上海山浦化工有限公司生产; 四甲基乙二胺(N_I), BR, 上海展云化工有限公司生产。

Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪; Thermo Escalab250 XI 型 X 射线光电子能谱仪; Hitachi H7650 型透射电镜; SHIMADZU GC-2010 PLUS 型气相色谱仪。

2 催化剂的制备

2.1 N 掺杂活性炭载体的制备

以 N_{III} @C 载体为例, 首先将 5 g 的 N_{III} (25 mmol) 溶解于 25 mL 乙醇中, 再将混合溶液放置在磁力搅拌器上缓慢搅拌, 随后将 5.76 g 的磷酸 (质量分数 $\geq 80\%$, 50 mmol) 用 25 mL 的去离子水稀释, 并将所得稀释溶液缓慢滴入到 1,10-菲罗啉与乙醇的混合溶液中。连续搅拌 4 h 后, 旋蒸除溶剂, 得到淡粉色的 1,10-菲罗啉磷酸盐固体。

将 1.6 g 1,10-菲罗啉磷酸盐固体和 1.6 g 活性炭分散于 55 mL 乙醇和 30 mL 去离子水的混合溶液中。室温下搅拌 12 h 后, 旋蒸除溶剂, 并在 105°C 下干燥 12 h。随后将所得固体样品研磨成粉, 并在 1000°C 氮气氛围中焙烧 4 h, 升温速率为 3.33°C/min, 最后制备出 N 掺杂活性炭载体^[11-13]。

2.2 负载 Ir 催化剂的制备

Ir-N_{III}@C (5%-250°C) 是指首先将 IrCl₃ 负载

到 N_{III} @C 载体上, Ir 的质量分数为 5%, 随后将催化剂在 250°C 空气中氧化。具体过程为, 用 50 mL 去离子水在 60°C 下溶解 0.042 g 氯化铱, 直到得到清澈的亮绿色溶液, 随后将 0.5 g N 掺杂活性炭载体加入金属溶液中。搅拌 2 h 后, 在冰水浴条件下, 将 30 mL 0.2 mol/L 的硼氢化钠溶液缓慢滴入混合溶液中。混合溶液缓慢升至室温并连续搅拌 12 h 后, 将混合溶液抽滤得到黑色固体, 并用约 100 mL 去离子水洗涤。将所得固体于 105°C 干燥 12 h, 然后于 250°C 氧气氛围中氧化 8 h, 得到 N 掺杂活性炭载体负载型金属 Ir 催化剂^[14]。

3 催化剂评价方法和产物分析

向 50 mL 反应釜中分别加入乙醇、正戊醇、Ir-N@C 催化剂、碱和溶剂, 使其在 180°C 密闭氛围中反应 24 h。反应产物用 30 mL 无水乙醚稀释萃取, 以正十二烷为内标物经气相色谱定量分析。

4 结果与讨论

4.1 催化剂的筛选

以乙醇 (1a) 和正戊醇 (1b) 的醇缩合反应制备直链醇 (正庚醇) 为模型, 其中正庚醇 (2a) 和 2-乙基-戊醇 (2b) 是乙醇与正戊醇交叉缩合反应的主要产物, 正丁醇 (2c) 和 2-丙基-庚醇 (2d) 分别是乙醇和正戊醇自缩合产物。反应过程可概述为: 醇分子首先经过脱氢生成醛, 醛在碱的存在下发生 aldol-缩合反应生成羟基取代醛, 羟基取代醛经过脱水 and 加氢步骤最终生成饱和长链醇化合物。反应路线如图 1 所示。

under different conditions using FT-IR and solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (11): 2677-2687.

[6] 张玉龙, 王化银. 胶粘剂改性技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 103-105.

[7] Zanetti M, Pizzi A. Low addition of melamine salts for improved melamine-urea-formaldehyde adhesive water resistance [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (2): 287-292.

[8] Kandelbauer A, Despres A, Pizzi A, et al. Testing by Fourier transform infrared species variation during melamine-urea-formaldehyde resin preparation [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106 (4): 2192-2197.

[9] 曹晓玲, 李文安. 环保型脲醛树脂胶黏剂的合成研究—三聚氰胺聚乙醇醇改性 UF 胶 [J]. 应用化工, 2008, 37 (5): 551-558. ■

(上接第 133 页)

参考文献

[1] 杨帆, 许文. 人造板中的甲醛释放及其检测方法 [J]. 林产工业, 1997, 24 (6): 39-42.

[2] 朱丽滨. 低甲醛释放脲醛树脂固化反应历程研究 [J]. 北京林业大学学报, 2007, 29 (4): 90-93.

[3] 陆悦, 马培培, 吴石山, 等. 微甲醛含量脲醛树脂的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29 (2): 138-140.

[4] 刘璇, 于清洋, 俞丽珍, 等. 苯酚/聚乙烯醇改性脲醛树脂胶黏剂的制备及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2014, 23 (8): 39-42.

[5] Park B D, Kim Y S, Singh A P, et al. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized

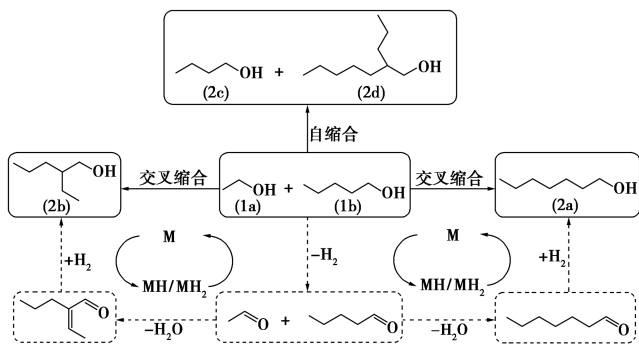


图 1 乙醇和正戊醇的醇缩合反应的主要产物和反应机理

在相同反应条件下用不同催化剂对模型反应进行考察,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,与未掺杂 N 的催化剂相比,N 掺杂的催化剂具有较好的催化效果(表 1 中序号 1~2)。由于 N 原子含有孤电子对,用 N 原子替代碳原料中的一部分 C 原子,可以增加碳原料表面的碱性位点,从而提高催化剂的催化活性和稳定性。

与 N_I 和 N_{II} 对比, N_{III} 可以使模型反应具有较好的反应效果(表 1 中序号 2~4)。并且,随着 Ir 质量分数的增加,乙醇转化率有明显提升,而 n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)呈现先增加后降低的变化趋势,当 Ir 的质量分数为 10% 时, n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)=4.0:1.0(表 1 中序号 4~6)。

同时,随着氧化温度从 180℃ 升高到 250℃,乙醇的转化率从 29.9% 增加到 66.0%,而对于正庚醇的选择性和 n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)均呈现出先上升后降低的变化趋势,当氧化温度为 200℃ 时,正庚醇的选择性可以达到 49.8%, n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)=4.3:1.0(表 1 中序号 5,7,8)。

表 1 不同催化剂的催化性能^①

序号	催化剂	1a 转化率 ^② /%	2a 选择性 ^③ /%	n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)
1	Ir/C(5%-250℃)	30.1	—	—
2	Ir- N_I @C(5%-250℃)	57.8	42.8	3.1:1.0
3	Ir- N_{II} @C(5%-250℃)	54.2	42.4	3.2:1.0
4	Ir- N_{III} @C(5%-250℃)	53.9	44.9	3.6:1.0
5	Ir- N_{III} @C(10%-250℃)	66.0	45.4	4.0:1.0
6	Ir- N_{III} @C(15%-250℃)	69.5	45.4	3.5:1.0
7	Ir- N_{III} @C(10%-200℃)	34.0	49.8	4.3:1.0
8	Ir- N_{III} @C(10%-180℃)	29.9	41.4	2.6:1.0

注:①0.04 mmol 正戊醇,0.02 mmol 乙醇,反应温度为 180℃,反应时间为 24 h,10 mL 水,1.0 g NaOH,0.1 g 催化剂;②乙醇转化率和正庚醇选择性都为气相色谱检测结果,下同;③醇缩合反应中对正庚醇的选择性,下同。

4.2 优化反应条件

在不同反应条件下用 Ir- N_{III} @C(10%-200℃) 催化剂对模型反应进行考察,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,不同碱对于模型反应有很重要的影响,相比于 K_3PO_4 和 KOH,NaOH 可以使模型反应具有较好的转化率和选择性(表 2 中序号 1~3)。由实验结果可知,相比于水和水-THF 的混合溶液作溶剂,以甲苯-水的混合溶液作溶剂时, n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)=6.0:1.0,乙醇的转化率也可以达到 45.9%(表 2 中序号 3~5)。此外,随着反应物摩尔比的增加,模型反应的转化率和选择性会一直下降,当 n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)=2.0:1.0 时,模型反应具有较好的效果(表 2 中序号 5~7)。

表 2 优化乙醇与正戊醇合成正庚醇的反应^①

序号	n (乙醇): n (正戊醇)	碱	溶剂	1a 转化率/%	2a 选择性/%	n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)
1	1.0:2.0	K_3PO_4	水	5.14	41.8	2.8:1.0
2	1.0:2.0	KOH	水	22.0	47.6	3.8:1.0
3	1.0:2.0	NaOH	水	34.0	49.8	4.3:1.0
4	1.0:2.0	NaOH	THF-水	13.5	49.2	4.3:1.0
5	1.0:2.0	NaOH	甲苯-水	45.9	56.5	6.0:1.0
6	1.0:3.0	NaOH	甲苯-水	41.4	49.3	4.2:1.0
7	1.0:4.0	NaOH	甲苯-水	39.1	42.2	2.5:1.0

注:①反应时间为 24 h,反应温度为 180℃,0.1 g Ir- N_{III} @C(10%-200℃),10 mL 溶剂,25 mmol 碱。

4.3 催化剂的循环使用

对 Ir- N_{III} @C(10%-200℃) 催化剂进行了 3 次循环使用。催化剂经过简单过滤、洗涤和干燥后直接使用。结果表明,Ir- N @C 催化剂具有一定的循环稳定性,详见表 3。

表 3 探索催化剂的循环稳定性^①

循环次数	温度/℃	时间/h	1a 转化率/%	2a 选择性/%	n (正庚醇): n (2-乙基-戊醇)
1	180	24	42.5	49.6	4.8:1.0
2	180	24	40.4	43.6	3.9:1.0
3	180	24	37.6	38.9	3.1:1.0

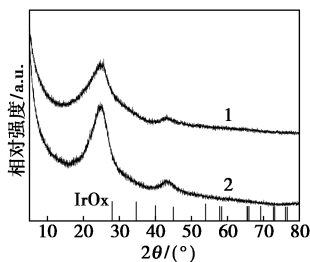
注:①0.04 mol 正戊醇,0.02 mol 乙醇,0.1 g Ir- N_{III} @C(10%-200℃) 催化剂,甲苯(7 mL)-水(3 mL),1.0 g NaOH,反应温度为 180℃,反应时间为 24 h。

4.4 催化剂表征

4.4.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 2 所示。 N_{III} @C 载体和

Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 催化剂在 $2\theta = 24^\circ$ 和 44° 均出现波峰, 相对应的是活性炭的 (002) 和 (011) 晶面^[15]。同时在 Ir-N@C 催化剂 XRD 测试谱图中没有发现明显的有关 Ir 物种的特征衍射峰, 说明负载金属的粒径较小, 并且在催化剂载体表面分散均匀^[16]。

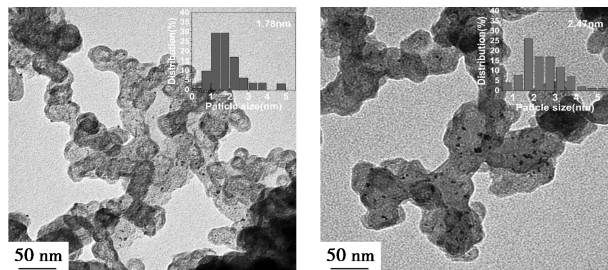


1—Ir-N_{III}@C(10%-200℃); 2—N_{III}@C

图2 样品的 XRD 谱图

4.4.2 TEM 分析

Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 金属 Ir 在催化剂载体表面分散均匀, 且过渡金属 Ir 的粒径较小, 大约在 1.78 nm 左右, 这与 XRD 分析结果一致。催化剂循环使用过程中, 催化剂载体结构没有发生明显的变化, 金属 Ir 有轻微的聚集现象, 这是影响催化剂循环稳定性的重要因素。



(a) Ir-N_{III}@C(10%-200℃)

(b) 循环使用 3 次后

图3 Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 的 TEM 图

4.4.3 XPS 分析

通过 XPS PEAK 软件拟合将催化剂结构中所含 Ir 物种分为 Ir1、Ir2 和 Ir3 三种特征峰。不同氧化温度下形成的 Ir-N@C 催化剂和回收催化剂的 Ir4f XPS 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 对于 Ir (4f_{7/2}), 位于 61.8、62.4 eV 和 62.9 eV 处的峰分别代表不同氧化态的 Ir 物种。结合能越大, 氧化态越高。随着氧化温度从 180℃ 升高到 250℃, 高氧化态 Ir3 的质量分数从 34.26% 增加到 44.16%。同时, 反应前后催化剂 Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 中高氧化态 Ir3 的质量分数从 45.46% 减少到 32.92%, 表明活性组分具有一定的稳定性。

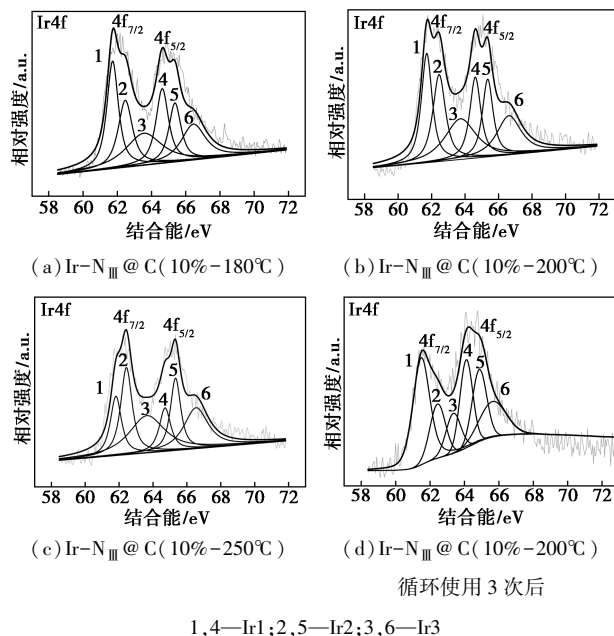


图4 不同氧化温度下形成的 Ir-N@C 催化剂和回收催化剂的 Ir4f XPS 谱图

Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 催化剂及循环使用 3 次后的 N1s 和 P2p 谱图如图 5、图 6 所示。由图 5 (a) 和图 6 (a) 可以看出, 通过 XPS PEAK 软件拟合将 N 的能谱结构分为 N1、N2 和 N3, 其特征峰值分别出现在 398.77、400.17 eV 和 401.18 eV。这 3 处峰值分别代表吡啶型氮、吡咯型氮和石墨型氮^[17]。其中吡啶型氮和吡咯型氮存在于 π 共轭体系中, 可以为共轭体系提供 1 个和 2 个 π 电子^[18]。由图 5 (b) 和图 6 (b) 可以看出, 通过 XPS PEAK 软件拟合将 P 的能谱分为 P1 和 P2, 特征峰分别出现在 132.49 eV 和 133.71 eV, 分别代表 P-C 态和 P-O 态^[19]。其中 P 原子的 5 个价电子能与周围的碳原子形成强共价键, 具有很强的给电子能力, 可以提高催化剂的催化性能^[20-21]。反应前后催化剂中 N3 和 P2 的质量分数分别从 70.14% 和 67.78% 变为 66.59% 和 59.53%, 说明催化剂结构具有较好的稳定性。

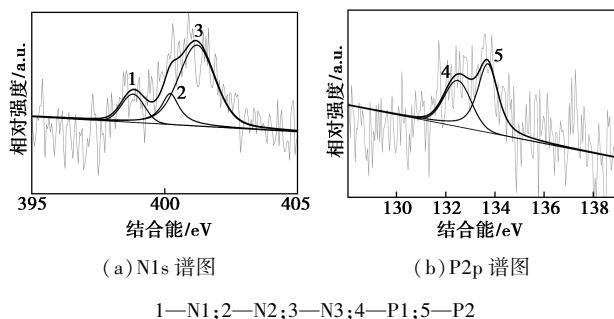


图5 Ir-N_{III}@C(10%-200℃) 催化剂的 N1s 和 P2p 谱图

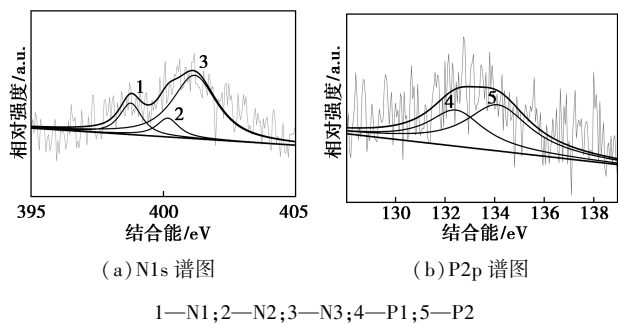


图 6 循环使用 3 次后 Ir-N_{III}@C (10%–200℃) 的 N1s 和 P2p 的谱图

5 结论

制备了 N 掺杂活性炭负载型过渡金属 Ir 催化剂,并通过 XRD、TEM、XPS 分析测试可知,过渡金属 Ir 在催化剂载体表面高度分散且过渡金属 Ir 的粒径较小;在循环使用催化剂的过程中,催化剂的结构稳定;同时氧化温度对催化剂的活性有很重要的影响。Ir-N_{III}@C (10%–200℃) 多相催化剂在乙醇与戊醇制备直链醇(正庚醇)的应用中,在 24 h 内,交叉缩合产物直链醇(正庚醇)与支链醇(2-乙基-戊醇)的摩尔比达到 6.0:1.0,同时具有 45.9% 的乙醇单程转化率。

参考文献

[1] Aitchison H, Wingard R L, Wass D F. Homogeneous ethanol to butanol catalysis-guerbet renewed [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6 (10): 7125–7132.

[2] Goldemberg J. Ethanol for a sustainable energy future [J]. *Science*, 2007, 315 (5813): 808–810.

[3] Silvester L, Lamonier J F, Faye J, *et al.* Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5 (5): 2994–3006.

[4] Cho C S, Kim B T, Kim T J, *et al.* Ruthenium-catalyzed regioselective α -alkylation of ketones with primary alcohols [J]. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43 (44): 7987–7989.

[5] Tseng K N T, Lin S, Kampf J W, *et al.* Upgrading ethanol to 1-butanol with a homogeneous air-stable ruthenium catalyst [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52 (14): 2901–2904.

[6] Matsu-ura T, Sakaguchi S, Obora Y, *et al.* Guerbet reaction of primary alcohols leading to β -alkylated dimer alcohols catalyzed by iridium complexes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71 (21): 8306–8308.

[7] Rösler S, Ertl M, Irrgang T, *et al.* Cobalt-catalyzed alkylation of aromatic amines by alcohols [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54 (50): 15046–15050.

[8] Elangovan S, Sortais J B, Beller M, *et al.* Iron-catalyzed α -alkylation

of ketones with alcohols [J]. *Green Chemistry*, 2015, 54 (48): 14483–14456.

[9] Liu Q, Xu G Q, Wang X C, *et al.* Highly selective upgrading of biomass-derived alcohol mixtures for jet/diesel-fuel component [J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9 (24): 3465–3472.

[10] Xu G Q, Tijis L, Liu Q, *et al.* Direct self-condensation of bio-alcohols in the aqueous phase [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16 (8): 3971–3977.

[11] Zhang S G, Miran M S, Ikoma A, *et al.* Protic ionic liquids and salts as versatile carbon precursors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (5): 1690–1693.

[12] Zhang S G, Dokko K, Watanabe M, *et al.* Direct synthesis of nitrogen-doped carbon materials from protic ionic liquids and protic salts; Structural and physicochemical correlations between precursor and carbon [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26 (9): 2915–2926.

[13] Jagadeesh R V, Surkus A E, Junge H, *et al.* Nanoscale Fe₂O₃-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines [J]. *Science*, 2013, 342 (6162): 1073–1076.

[14] Liu Q, Xu G Q, Wang X C, *et al.* Selective upgrading of ethanol with methanol in water for the production of improved biofuel-isobutanol [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18 (9): 2811–2818.

[15] Palenzuela A V, Zhang L, Wang L C, *et al.* Carbon-supported Fe-N_x catalysts synthesized by pyrolysis of the Fe(II)-2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl) pyrazine complex: Structure, electrochemical properties, and oxygen reduction reaction activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (26): 12929–12940.

[16] Lin J, Li L, Huang Y Q, *et al.* In situ calorimetric study: Structural effects on adsorption and catalytic performances for CO oxidation over Ir-in-CeO₂ and Ir-on-CeO₂ catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (33): 16509–16517.

[17] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, *et al.* Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (6): 4350–4358.

[18] Kawaguchi M. B/C/N materials based on the graphite network [J]. *Advanced Materials*, 1997, 9 (8): 615–625.

[19] Yang D S, Bhattacharjya D, Inamdar S, *et al.* Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (39): 16127–16130.

[20] Choi C H, Park S H, Woo S I. Phosphorus-nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: Effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2012, 22 (24): 12107–12115.

[21] Liu Z W, Peng F, Wang H J, *et al.* Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium [J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123 (14): 3315–3319. ■