

# 铁氮掺杂石墨烯的制备及其 氧还原性能研究

罗迎新<sup>1</sup>, 李翔<sup>2</sup>, 张博稳<sup>1</sup>, 颜学敏<sup>1</sup>, 张研<sup>1</sup>, 邓晓清<sup>1\*</sup>

(1. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023;

2. 长江大学机械工程学院, 湖北 荆州 434023)

**摘要:**完美石墨烯不具有氧还原活性, 掺杂石墨烯是产生氧吸附活性位、提高氧还原活性的关键。以石墨为原料, 通过改进的 hummers 氧化还原方法得到氧化石墨烯(GO)溶液; 以卟啉铁为 Fe、N 源, 进一步制备出高氧还原催化活性的 Fe、N 掺杂石墨烯。结果发现, 随着卟啉铁与石墨烯质量比的增加, 其活性先增大后减小, 当石墨烯与卟啉铁质量比为 1:4 时, 具有较高的催化活性。结果表明, 合适的掺杂质量比有利于形成更多 Fe<sub>3</sub>C 活性位点, 得到较大的比表面积, 从而获得高活性的掺杂石墨烯。

**关键词:**石墨烯; 铁掺杂; 氮掺杂; 氧还原反应

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.027

## Preparation of iron and nitrogen doped graphene and study on its oxygen reduction performance

LUO Ying-xin<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>2</sup>, ZHANG Bo-wen<sup>1</sup>, YAN Xue-min<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, DENG Xiao-qing<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China;

2. School of Mechanical Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

**Abstract:** Perfect graphene does not exhibit any activity for oxygen reduction, and the doping element is the key to help graphene to generate active sites for oxygen adsorption. Graphite is used as raw material, graphene oxide (GO) solution is obtained via the modified hummers method. Furthermore, Fe/N doped graphene with a high activity in oxygen reduction reaction is prepared by using ferroporphyrin as the source of Fe and N. The results show that with the increasing ratio of ferroporphyrin to graphene, the activity of Fe/N doped graphene increases at first and decreases then. As the mass ratio of graphene to ferroporphyrin is 1:4, the Fe/N doped graphene presents the highest catalytic activity. It is shown that a suitable doping ratio is beneficial to the formation of more Fe<sub>3</sub>C active sites and a larger specific surface area, thereby the doped graphene with high activity can be obtained.

**Key words:** graphene; iron-doped; nitrogen-doped; oxygen reduction reaction

燃料电池作为一种绿色、清洁、高效的新能源转化器件近年来倍受关注<sup>[1-3]</sup>。在燃料电池中, 阴极两级发生的氧还原反应是整个反应的控速步骤<sup>[4]</sup>, 对提高反应速率具有重要意义。铂基催化剂在氧还原反应中展现出较高催化活性, 广泛应用于催化剂的阴极材料。但铂基催化剂也存在着成本高、易失活等缺点, 限制了燃料电池的进一步发展<sup>[5]</sup>。因此, 研发高活性、低成本的阴极非铂催化剂尤为迫切。石墨烯因其优良的电导性以及更大的比表面积, 被认为是最有前景的非贵金属氧还原反应 (Oxygen reduction reaction, ORR) 电催化剂材料之一<sup>[6-8]</sup>。

完美石墨烯是 sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子组成的蜂窝状单原子层, 没有可供氧气吸附的活性位点, 所以其表面无法进行氧还原反应<sup>[9]</sup>, 这限制了其在氧化还原反应中的应用。但是, 通过金属和非金属元素掺杂可以有效解决这一问题。大量研究表明: Fe、N 掺杂到碳材料中可以产生大量的活性位点, 有效地提高其氧还原催化活性<sup>[10-13]</sup>。Fe、N 掺杂方法通常分为分步法和一步法。分步法即 Fe 和 N 元素分步掺杂到碳材料中, 每种掺杂元素的含量可以定量控制, 这有利于制备更高催化活性的掺杂石墨烯, 但不足的是制备步骤较为复杂, 不利于其工业化发展。一步法是将含有 Fe 和 N 元素的原料一步掺杂到碳材

收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2021-05-11

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21808016)

作者简介: 罗迎新 (2000-), 女, 本科, 研究方向为等离子体在碳材料表面改性中的应用, 2593152740@qq.com; 邓晓清 (1986-), 女, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为低温等离子体材料制备及其在光电催化中的应用, 通讯联系人, dxq\_j18@163.com。

料中,一般通过高温热处理将金属离子与 C/N 结构的前驱体结合在一起,通常也称此方法制备的催化剂为 M-C/N (M 为金属) 催化剂。Dodelet 等<sup>[14]</sup>对廉价的非大环含氮聚合物、铁盐和碳载体在氨气气氛中进行热处理,得到具有较高 ORR 催化活性的催化剂。Zelenay 等<sup>[15]</sup>以短链苯胺低聚物、过渡族金属盐和高表面碳黑为前驱体合成 Fe、Co-C/N 催化剂,其具有高活性和高稳定性。可见采用一种含有 Fe 和 N 元素的前驱物,一步制备掺杂石墨烯不仅方法更为简单,产物也可以具有优异的催化性能。吡啶铁是一种常见的化工原料,其来源广泛且价格低廉,同时 N 含量较高,具有成为优异 Fe、N 掺杂源的潜力。

笔者以石墨为原料,通过改进的 hummers 氧化还原方法制备氧化石墨烯(GO)溶液,采用吡啶铁为 Fe、N 源,通过热处理法一步制备了 Fe、N 掺杂石墨烯,并得到最佳吡啶铁与石墨烯质量掺杂比。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、BET 比表面积仪和元素分析仪等技术对掺杂石墨烯样品进行形貌、结构和元素进行分析。并采用 Koutecky-Levich 法探讨了吡啶铁掺杂石墨烯在氧还原反应中的反应机理。

## 1 实验

### 1.1 氧化石墨烯的制备

通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)溶液,经不同干燥方法处理后,高温还原得到还原氧化石墨烯(rGO)。将 0.4 g 石墨、0.5 g 硝酸钠和 36 mL 浓硫酸置于烧杯中,冰水浴低温搅拌 30 min;再加入 3 g 高锰酸钾,40℃水浴 12 h;然后加入 80 mL 蒸馏水,升温至 95℃,恒温反应 1 h 后,加入过氧化氢 16 mL。超声半小时后离心,即得到氧化石墨烯溶液。将 GO 溶液置于-40℃真空冷冻干燥箱中冷冻干燥 12 h,后置于 N<sub>2</sub> 气氛中 900℃高温处理 2 h,制得还原氧化石墨烯。

### 1.2 Fe、N 掺杂石墨烯的制备

rGO 与吡啶铁分别以 1:1、1:2、1:4 和 1:8 的质量比混合,加一定量去离子水等体积浸渍后放置 12 h。将不同质量比的混合物放入管式炉中高温焙烧 900℃,保温 2 h,即得到不同质量比 Fe、N 掺杂石墨烯样品。

### 1.3 表征分析

#### 1.3.1 形貌表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对不同质量比 Fe、

N 掺杂石墨烯样品表面形貌进行观察并分析。扫描电子显微镜为捷克 TESCAN 公司生产,型号为 MIRA3,工作电压为 15 kV。

#### 1.3.2 结构表征

将样品放置于玻片上进行压片制样,采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征样品的物相结构,X 射线粉末衍射仪为荷兰 PANalytical 公司生产,型号为 EMPYREAN。使用 Cu K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.054\ 06\ \text{\AA}$ ) 射线,工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 30 mA,采用步进模式,角度范围为 20~80°,扫描速度为 4°/min。

#### 1.3.3 元素组成分析

称量 0.15 g 样品置于锡箔杯中,紧密包裹后放入自动进样盘中进样。样品燃烧后利用热导池检测器检测 C 和 N 元素质量分数。所用的仪器为德国 Elementar vario EL III 元素分析仪。

#### 1.3.4 Brunauer-Emmett-Teller 法比表面积测定

将样品放入样品管中,在温度为 150℃的环境中 N<sub>2</sub> 吹扫 120 min 去除样品表面上的吸附水。仪器为美国 Micromeritics 的 ASAP 2460 型比表面与孔隙度分析仪,在 77.35 K 下通过 N<sub>2</sub> 吸脱附法,利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论对表征样品的比表面积进行拟合分析。

#### 1.3.5 三电极氧还原催化性能评价

氧还原催化性能通过三电极系统的电化学工作站(中国辰华,CHI 660D)和旋转圆盘电极装置(美国 Pine, AFCPRBE)进行测定。分别在 0.1 mol/L KOH 溶液中通入氮气和氧气直至饱和状态,将 Fe、N 掺杂石墨烯样品置于玻碳电极上进行循环伏安法(CV)和线性扫描伏安法(LSV)测试,对所测得曲线进行对比分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同质量比 Fe、N 掺杂石墨烯样品的表面形貌

不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品表面形貌如图 1 所示。由图 1 中可以看出,当石墨烯和吡啶铁质量比为 1:1 时,石墨烯层片表面光滑,边缘出现较多皱褶,呈现蓬松的卷曲形状<sup>[16]</sup>。随着吡啶铁质量的增加,在石墨烯表面开始出现一些颗粒状物体;当石墨烯和吡啶铁质量比为 1:4 时,石墨烯表面十分均匀地分布了一些小的颗粒物;但当石墨烯和吡啶铁质量比为 1:8 时,石墨烯出现了叠层的现象,且表面出现许多大颗粒物质,这是由于吡啶铁进一步增加,石墨烯被大量吡啶铁包裹,SEM 图中主要呈

现卟啉铁焙烧后的颗粒形貌,因而焙烧后出现叠层。这一结果表明卟啉铁增加到一定量时,石墨烯的比表面积会降低。

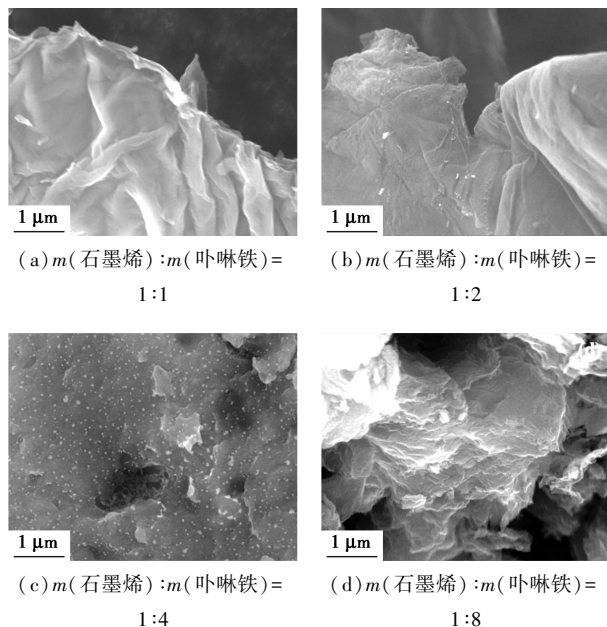
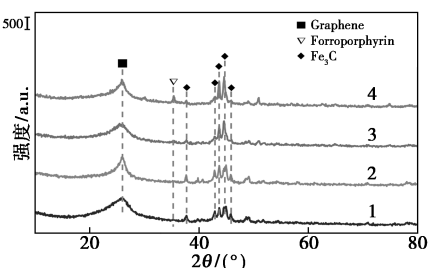


图 1 不同质量比的 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 SEM 图

## 2.2 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的物相结构

为了进一步确认石墨烯及颗粒的物相结构,对不同质量比下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,不同质量比下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品均在  $2\theta$  为  $26^\circ$  和  $43^\circ$  出现比较宽的衍射峰。 $2\theta$  为  $26^\circ$  的衍射峰归属于石墨烯的衍射峰<sup>[17]</sup>,衍射峰峰高及峰宽相似,由此说明不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯在  $900^\circ\text{C}$  焙烧后的石墨化程度相差不大。 $2\theta$  为  $37.7^\circ$ 、 $42.9^\circ$ 、 $43.7^\circ$ 、 $44.8^\circ$  和  $45.8^\circ$  的衍射峰均归属于  $\text{Fe}_3\text{C}$  的特征



1— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:1$ ; 2— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:2$ ; 3— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:4$ ; 4— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:8$

图 2 不同质量比下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 XRD 谱图

峰<sup>[18-19]</sup>,结果表明卟啉铁在  $900^\circ\text{C}$  焙烧后和石墨烯进行反应生成了  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,这也表明 Fe 有效地掺杂到了石墨烯中。值得注意的是,随着石墨烯和卟啉铁质量比的逐渐增加,归属于  $\text{Fe}_3\text{C}$  的峰高明显增强,当石墨烯和卟啉铁质量比为  $1:8$  时,  $\text{Fe}_3\text{C}$  的峰强度最高,且在  $2\theta = 35.0^\circ$  附近出现卟啉铁的特征衍射峰<sup>[20]</sup>,说明  $900^\circ\text{C}$  焙烧后还存在一些卟啉铁,这是卟啉铁的含量过高导致,其结果与 SEM 图相符。

## 2.3 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 C、N 的质量分数

样品中的 C 和 N 的质量分数是由元素分析仪测定的,不同质量比下掺杂石墨烯的 N 质量分数变化情况如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着卟啉铁和石墨烯的质量比从  $1:1$  增加到  $8:1$ ,掺杂后石墨烯中的 N 元素质量分数几乎成倍增加。相应地, C 的质量分数逐渐减少。结果表明, N 较为成功地掺杂到石墨烯中,并形成 N-C 活性位点,从而有效地提高了石墨烯的氧还原催化活性。

表 1 不同比例下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 C 和 N 元素含量

Fe、N 与石墨烯的质量比	1:1	1:2	1:4	1:8
N 质量分数/%	1.8	3.4	6.2	8.4
C 质量分数/%	82.0	78.3	75.1	65.2

## 2.4 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的比表面积

石墨烯样品的比表面积对其电化学性能影响较大,采用 BET 法比较不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的比表面积,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,当石墨烯和卟啉铁质量比为  $1:1$  和  $1:2$  时,比表面积变化不大,分别为  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ ;随着石墨烯与卟啉铁质量比继续增加,石墨烯样品的比表面积则会逐渐减少,当石墨烯和卟啉铁质量比为  $1:4$  时,比表面积减小到  $102 \text{ m}^2/\text{g}$ ;进一步增加卟啉铁的质量比到  $1:8$  时,比表面积仅为  $76 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可见卟啉铁过量加入会减少石墨烯的比表面积。这一结果与 SEM 表征结果一致,由于卟啉铁过量加入,石墨烯表面被卟啉铁覆盖,高温焙烧后出现叠层,大幅减少了比表面积。

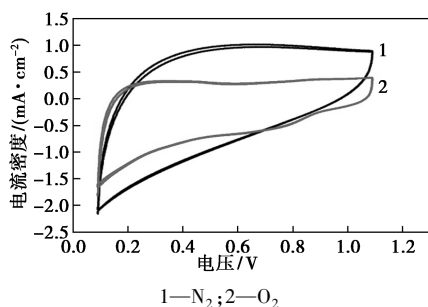
表 2 不同质量比的 Fe、N 掺杂石墨烯样品的比表面积

Fe、N 与石墨烯的质量比	1:1	1:2	1:4	1:8
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	123	115	102	76

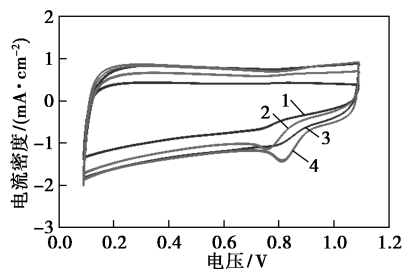
## 2.5 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的电化性能

### 2.5.1 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 CV 曲线和 LSV 曲线

不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 CV 曲线如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,在氮气饱和和溶液中测得的 CV 曲线中并未出现明显的还原峰;而当通入的气体变为氧气时, CV 曲线在 0.75 V 处有还原峰,由此可知, Fe、N 掺杂石墨烯样品具有一定的氧还原催化活性。由图 3(b) 中可以看出,随着掺杂卟啉铁的质量比的升高,电流密度绝对值逐渐增加,电容量逐渐增大。实验表明,石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 的样品具有最高的还原峰,其具有最高的 ORR 催化活性。



(a) 石墨烯和卟啉铁质量比为 1:2 的样品在  $N_2$  和  $O_2$  饱和 KOH 溶液中的 CV 曲线

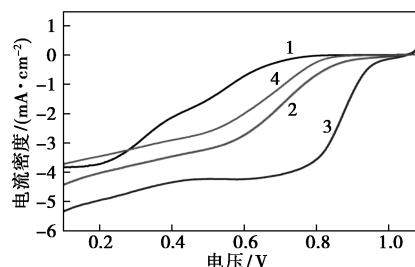


1— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:1$ ; 2— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:2$ ; 3— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:4$ ; 4— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:8$   
(b) 不同质量比下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品在氧气饱和 KOH 溶液中的 CV 曲线

图 3 不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 CV 曲线

不同质量比下 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 LSV 曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着掺入卟啉铁质量比的增加,极限电流密度先增加后减少。石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 的样品具有更正的起始电位、半坡电位和更高的极限电流密度,即该样品的 ORR 催化活性最好。这是因为该质量比下的掺杂石墨烯具有更多的  $Fe_3C$  活性位点,且具有较大的比

表面积,这有利于石墨烯表面的氧原子的吸附及电子转移,进而提高了 ORR 的电催化活性。另外,当石墨烯和卟啉铁质量比为 1:8 时,极限电流密度快速减少,这是由于卟啉铁质量比增高导致掺杂石墨烯比表面积减小所致。



1— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:1$ ; 2— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:2$ ; 3— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:4$ ; 4— $m(\text{石墨烯}) : m(\text{卟啉铁}) = 1:8$

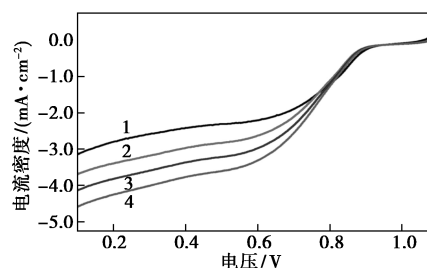
图 4 不同质量比下的 Fe、N 掺杂石墨烯样品的 LSV 曲线

### 2.5.2 Koutecky-Levich 法探讨反应机理

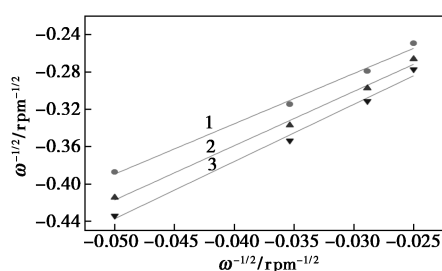
为了研究样品的催化 ORR 动力学过程,探讨掺杂石墨烯上 ORR 反应机制,测试石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 的样品在不同转速旋转圆盘电极上的 LSV 曲线,如图 5(a) 所示。由图 5(a) 中可以看出,圆盘电极转速从 400 r/min 逐渐增大至 1 600 r/min,反应物扩散距离不断缩短,样品的极限扩散电流随之升高。根据 Koutecky-Levich (K-L) 方程探究掺杂石墨烯表面的氧还原反应动力学过程,计算出不同电位下的电子转移数<sup>[21]</sup>。

$$1/J = 1/J_{\text{kin}} + 1/J_{\text{diff}} = 1/J_{\text{kin}} + 1/(B\sqrt{\omega}) \quad (1)$$

其中: $B = 0.62 \times n \times F \times D^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times C$ ;  $n$  为 ORR 过程中的电子转移数目;  $F$  为法拉第常数 ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ );  $D$  是  $O_2$  在 0.1 mol/L KOH 电解质中的扩散系数 ( $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ );  $C$  是氧气在 0.1 mol/L KOH 电解质中的饱和浓度 ( $C = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ );  $\nu$  是电解质的动力学黏度系数 ( $\nu = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ )。样品在不同电位下的 K-L 曲线如图 5(b) 所示。由



1—400 r/min; 2—800 r/min; 3—1 200 r/min; 4—1 600 r/min  
(a) 不同转速下的 LSV 曲线



1—0.3 V; 2—0.4 V; 3—0.5 V

(b) K-L 法拟合出不同电位下的斜率

图 5 石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 的样品的 LSV 曲线和 K-L 法拟合出不同电位下的斜率

图 5(b) 中可以看出, 通过 K-L 法计算出不同电位下电子转移数分别为 3.79、3.82 和 3.85, 由此可见石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 的样品上 ORR 过程接近四电子反应转移机制, 因此具有较好的氧还原催化活性<sup>[15,22]</sup>。

### 3 结论

(1) 以石墨为原料, 通过改进的 hummers 氧化还原方法制备氧化石墨烯 (GO) 溶液, 以卟啉铁为 Fe、N 源, 通过热处理法一步制备了具有良好氧还原催化活性的 Fe、N 掺杂石墨烯。

(2) 随着掺入石墨烯中卟啉铁质量比逐渐增加, 其活性表现出先增高后降低的趋势。当石墨烯和卟啉铁质量比为 1:4 时具有较高的催化活性, 此时卟啉铁的加入不仅增加了 Fe<sub>3</sub>C 的活性位点且保持了较大的比表面积, 从而促进了石墨烯表面的氧原子吸附和电子转移。

(3) Koutecky-Levich 方程计算表明, 掺杂石墨烯上 ORR 反应遵循四电子转移机制。

### 参考文献

- [1] Shao M, Chang Q, Dodelet J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Review*, 2016, 116: 3594-3657.
- [2] Sa Y J, Seo D J, Woo J, *et al.* A general approach to preferential formation of active Fe-N<sub>x</sub> sites in Fe-N/C electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 15046-15056.
- [3] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望 [J]. *电化学*, 2012, 18(1): 1-13.
- [4] Wroblowa H S. Intermediate products of atmospheric oxygen reduction and the integrity of metal-organic coating interface [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, 339(1): 31-40.
- [5] Liu H, Koenigsmann C, Adzic R R, *et al.* Probing Ultrathin one-dimensional Pd-Ni nanostructures as oxygen reduction reaction catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2544-2555.
- [6] Stoller M D, Park S, Zhu Y, *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [7] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [8] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, *et al.* Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.
- [9] 侯宏英, 孟瑞晋. 石墨烯的晶格缺陷 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(11): 2935-2942.
- [10] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst [J]. *Nature*, 1964, 201(4925): 1212-1213.
- [11] Parvez K, Yang S, Hernandez Y, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9541-9550.
- [12] Li W, Wu J, Higgins D C, *et al.* Determination of iron active sites in pyrolyzed iron-based catalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2761-2768.
- [13] 崔肖阳. 氮掺杂石墨烯及其铁基复合结构的制备与电催化性能调控 [D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [14] Faubert G, Côté R, Dodelet J P, *et al.* Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of Fe II acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(15): 2589-2603.
- [15] Wu G, More K L, Johnston C M, *et al.* High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt [J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [16] 乔玉林, 赵海朝, 臧艳, 等. 多层石墨烯水分散体系的摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2014, 34(5): 523-530.
- [17] Jiang W J, Gu L, Li L, *et al.* Understanding the high activity of Fe-NC electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe<sub>3</sub>C nanoparticles boost the activity of Fe-N<sub>x</sub> [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2016, 138: 3570-3578.
- [18] Aijaz A, Masa J, Rösler C, *et al.* MOF-templated assembly approach for Fe<sub>3</sub>C nanoparticles encapsulated in bamboo-like N-doped CNTs: highly efficient oxygen reduction under acidic and basic conditions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23: 12125-12130.
- [19] Chen M, Jiang Y, Mei P, *et al.* Polyacrylamide microspheres-derived Fe<sub>3</sub>C@N-doped carbon nanospheres as efficient catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Polymers*, 2019, 11: 767.
- [20] Li X, Zhang B W, Yan X M, *et al.* Fe, N-doped graphene prepared by NH<sub>3</sub> plasma with a high performance for oxygen reduction [J]. *Catalysis Today*, 2019, 337: 97-101.
- [21] Chakrapani K, Sampath S. The morphology dependent electrocatalytic activity of Ir nanostructures towards oxygen reduction [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 16815-16823.
- [22] Proietti E, Larouche N, Jaouen F, *et al.* Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Nature Communication*, 2011, 2: 416. ■