

生物质碳基非贵金属 ORR 催化剂的制备及其性能研究

张琳琳, 胡永杰, 白国栋, 江 坤, 刘运权*, 杜傲宇, 王 夺, 叶跃元

(厦门大学能源学院, 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 福建 厦门 361102)

摘要:以废弃生物质咖啡渣为碳源, 通过与含铁和含氮的化合物先混合再共热解制备出一系列氧还原(ORR)催化剂。利用 XRD、SEM、BET、XPS 等对催化剂进行表征, 并考察了其电催化性能。结果表明, 铁在热解过程中能够与咖啡渣中的固有氮结合形成 Fe_2N 活性物质, 使咖啡渣中的氮获得有效利用。同时, 通过引入少量外部氮源并对焙烧条件进行优化, 获得一种高氮掺杂量的催化剂 CGNFe-NH_3 , 其在 0.1 mol/L KOH 中的半波电位达 0.94 V 。

关键词:咖啡渣; 废弃生物质; 氧还原反应; 非贵金属催化剂; 电催化

中图分类号: TQ138

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0151-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.031

Preparation of carbon-based non-precious metal ORR catalysts from biomass waste and study on their performance

ZHANG Lin-lin, HU Yong-jie, BAI Guo-dong, JIANG Kun, LIU Yun-quan*,
DU Ao-yu, WANG Duo, YE Yue-yuan

(Fujian Engineering and Research Center of Clean and Highly-Valued Technologies for Biomass,
College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Using coffee grounds as carbon source, a series of catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) are prepared by co-pyrolyzing coffee grounds with the mixtures of iron and nitrogen precursors. The prepared catalysts are characterized by means of XRD, SEM, BET, XPS, etc., and their electrocatalytic performance is studied. It is found that Fe_2N active component is formed during the pyrolysis because of Fe in the precursor combining with nitrogen inherent in coffee grounds, that is, nitrogen in coffee grounds is utilized effectively. Furthermore, a high nitrogen-doped CGNFe-NH_3 catalyst is obtained through adding a small amount of external nitrogen source and optimizing the calcination conditions, which has a half-wave potential of 0.94 V in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ electrolyte solution, better than commercial Pt/C catalyst.

Key words: coffee grounds; biomass wastes; oxygen reduction reaction; non-noble metal catalysts; electrocatalysis

咖啡渣是咖啡生产过程中产生的一种废弃物, 据报道^[1], 每生产 1 kg 咖啡会产生约 0.9 kg 咖啡渣 (coffee grounds, 简称 CG)。我国目前咖啡渣的处理方式以填埋为主, 不仅污染环境, 而且造成资源浪费^[2]。因此, 对咖啡渣进行资源化利用很有必要。研究表明^[3], 咖啡渣中碳质量分数大于 58%, 氮质量分数约 1.32%, 是制备碳基多孔材料的一种良好选择。目前, 有研究采用先将咖啡渣在氮气氛围下高温炭化得到咖啡渣炭黑, 然后再与氮和氟的前驱体或与氮和磷前驱体进行混合热解得到氮、氟^[4]或氮、磷^[5]共掺杂的碳基非金属催化剂, 并应用于氧还原反应 (oxygen reduction reaction, 简称 ORR)。但这种方法没有使咖啡渣中固有的氮获得有效利用, 且制得的催化剂活性也不够高。

近年来, 由过渡金属 (Fe、Co、Ni、Mn)、氮、碳材料等所构建的非贵金属 ORR 催化剂引起了越来越广泛关注^[6]。由于过渡金属在热解过程中会形成过渡金属碳化物^[7]、过渡金属氮化物^[8]、过渡金属氧化物^[9]等, 因此可提高 ORR 的活性。而氮原子的引入会打破碳原子的电中性, 使相邻的碳原子上带正电荷, 促进低电势下的氧吸附^[10], 提升 ORR 的活性。因此, 铁和氮的掺杂改性对于催化剂的 ORR 活性至关重要。

鉴于此, 笔者采用咖啡渣为碳源、三聚氰胺为氮源、九水合硝酸铁为铁源, 通过先简单混合再共热解的方法制备出同时含有 Fe_2O_3 和 Fe_2N 金属复合物的碳基非贵金属催化剂, 最大化地利用了咖啡渣中本身含有的氮元素。此外, 为进一步提高氮的掺杂

收稿日期: 2021-02-13; 修回日期: 2021-11-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21276214)

作者简介: 张琳琳 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为电催化, zll992529505@163.com; 刘运权 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为制氢及燃料电池、生物质热化学转化等, 通讯联系人, yq_liu@xmu.edu.cn。

量(以提升 ORR 活性),还引入少量外部氮源进行掺杂,并通过控制焙烧条件制得了一种具有高比表面积、高氮掺杂量的催化剂。该催化剂具有较好的耐久性和耐甲醇等性能。

1 实验

1.1 催化剂的制备

准确称取 2.0 g 咖啡渣、1.0 g 三聚氰胺和 2.0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并依次加入 250 mL 去离子水中,搅拌 5 h 后放入烘箱中干燥。将干燥后得到的固体研磨均匀,放置在 N_2 氛围的高温管式炉中进行焙烧。升温速率控制在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,并在 550°C 下保温 1 h;再升温至 800°C ,保温 3 h。将获得的粉末状固体用 1 mol/L HCl 在 80°C 下酸洗 12 h,最后置于高温管式炉中进行二次焙烧,得到的催化剂命名为 CGNFe-N_2 。为考察不同元素掺杂对催化剂性能的影响,在同样条件下制备了其他几种催化剂,分别命名为 CG-N_2 、 CGN-N_2 、 CGFe-N_2 ;此外,为进一步优化催化剂的 ORR 性能,在气体氛围为 $V(\text{N}_2):V(\text{NH}_3) \approx 1:1$ 的焙烧环境下也制备了 1 组样品,命名为 CGNFe-NH_3 ,具体如表 1 所示。

表 1 不同样品中前驱体的添加质量

样品	前驱体的加入质量/g		
	咖啡渣	三聚氰胺	硝酸铁
CG-N_2	2.0	—	—
CGN-N_2	2.0	1.0	—
CGFe-N_2	2.0	—	2.0
CGNFe-NH_3	2.0	1.0	2.0

1.2 催化剂的表征

利用 SUPRA55 SAPPHER 扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂的形貌进行表征;利用 Rigaku Ultima IV X-射线衍射仪 (XRD) 对催化剂的晶体结构进行表征;利用 ASPA 2020 全自动微孔化学吸附分析仪测定催化剂的比表面积和孔径分布;利用 Flash Smart CHNS/O 元素分析仪测试样品中的元素含量;利用 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X-射线光电子能谱仪 (XPS) 测定催化剂的表面元素组成和含量。

1.3 电极材料的制备和测试

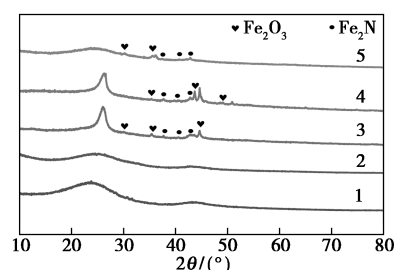
首先,称取 7 mg 催化剂,加入 500 μL 去离子水、450 μL 无水乙醇和 50 μL 5% 的 Nafion 溶液,通过超声波处理使其分散均匀。然后,从获得的浆液中汲取 10 μL 涂于工作电极(直径为 5 mm)表面,使催化剂的载量约为 $360 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。利用瑞士万通电化学工作站测试材料的电化学性能。测试条件为:

室温、三电极体系,旋转圆盘电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt 片为辅助电极。

2 结果与讨论

2.1 材料物性的表征

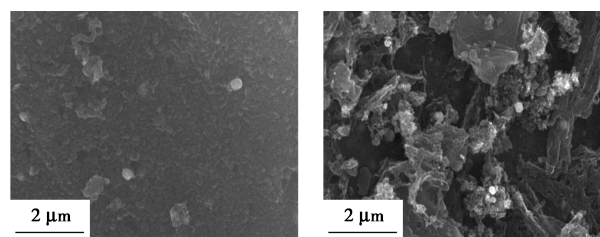
利用 XRD 对催化剂的晶体结构进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, CGFe-N_2 样品在 37.72° 、 40.52° 和 42.94° 出现了 Fe_2N 峰 (PDF#50-0958),表明在热解过程中 Fe 与咖啡渣中的氮原子发生了结合。对于 CGNFe-NH_3 ,在 2θ 约 30.21° 、 35.91° 、 37.43° 、 40.69° 及 42.84° 处出现衍射峰,其中 30.21° 、 35.91° 归属于 Fe_2O_3 (PDF#40-1139),而 37.43° 、 40.69° 和 42.82° 归属于 Fe_2N (PDF#50-0958)。



1— CG-N_2 ; 2— CGN-N_2 ; 3— CGFe-N_2 ; 4— CGNFe-N_2 ;
5— CGNFe-NH_3

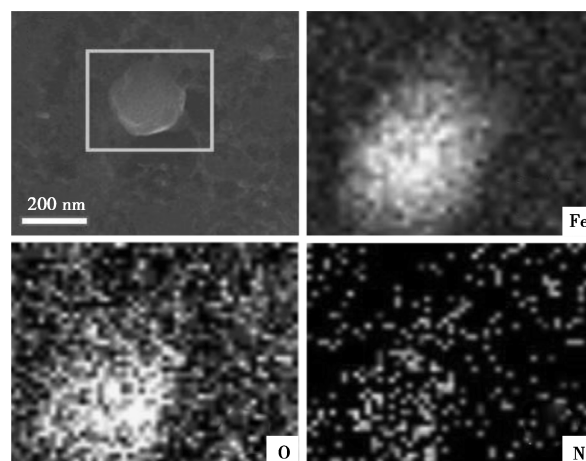
图 1 样品的 XRD 图谱

CGFe-N_2 和 CGNFe-NH_3 的 SEM 和能谱图如图 2 所示。由图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出,酸

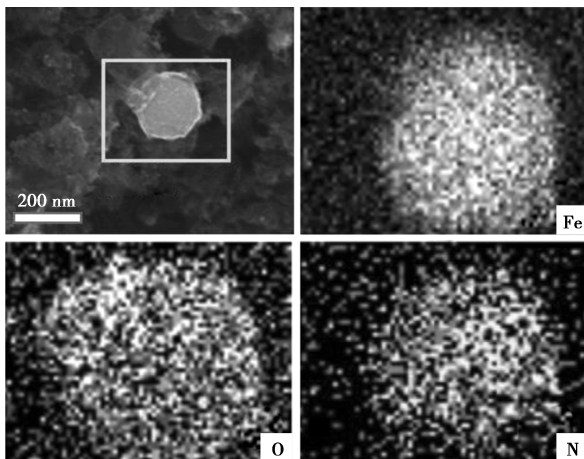


(a) CGFe-N_2 的 SEM 图

(b) CGNFe-NH_3 的 SEM 图

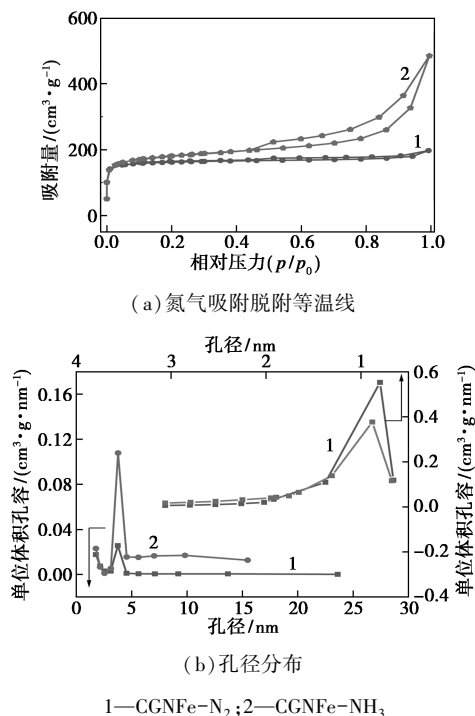


(c) CGFe-N_2 的能谱图

(d) CGFe-NH₃ 的能谱图图 2 CGFe-N₂ 和 CGFe-NH₃ 的 SEM 和能谱图

洗后的 2 种催化剂中均存在剩余的金属纳米颗粒。此外,由图 2(c)、图 2(d)中可以看出,铁、氧、氮 3 种元素的分布趋势相近。结合 XRD 分析结果判断其为 Fe₂O₃ 和 Fe₂N 的复合物。

不同催化剂的氮气吸附脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,CGFe-N₂ 和 CGFe-NH₃ 的比表面积分别为 496 m²/g 和 563 m²/g,说明 NH₃ 更有利于催化剂在焙烧过程中形成丰富的孔洞。而且,从图 3(b)中可以看出,CGFe-NH₃ 催化剂的介孔和微孔孔径主要集中在 4.57 nm



(a) 氮气吸附脱附等温线

(b) 孔径分布

1—CGFe-N₂; 2—CGFe-NH₃

图 3 不同催化剂的氮气吸附脱附等温线和孔径分布

和 0.84 nm。一般认为,较高的比表面积和丰富的孔隙结构有利于催化剂产生更多的活性位点^[11],同时也有利于 ORR 的传质过程^[12]。

CGFe-N₂、CGFe-NH₃ 的 N 1s 谱图及 CGFe-NH₃ 的 Fe 2p 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,CGFe-NH₃ 样品中氮和铁的质量分数分别为 5.28% 和 0.66%。由图 4(b)中可以看出,在 398.17、399.11、400.88 eV 和 403.72 eV 处可得到 4 个峰,分别对应吡啶氮(1.59%)、吡咯氮(0.87%)、石墨氮(2.19%)和氧化氮(0.63%)^[13]。CGFe-NH₃ 的氮的质量分数如表 2 所示。由表 2 可知,相较于 CGFe-N₂,CGFe-NH₃ 具有更高的氮质量分数。这是因为在高温焙烧过程中,NH₃ 对碳材料产生较强的刻蚀作用,从而产生更多的缺陷,有利于杂原子氮的掺杂;且 CGFe-NH₃ 含有更多的吡啶氮和石墨氮,吡啶氮有利于提高催化剂的起始电位,石墨氮有利于增强电流密度^[14]。由图 4(c)中可以看出,在 710.4 eV 和 712.7 eV 处出现的峰对应 Fe 2p_{3/2},在 724.3 eV 和 726.6 eV 处对应于 Fe 2p_{1/2}^[15]。证明 CGFe-NH₃ 中不含单质铁,而是

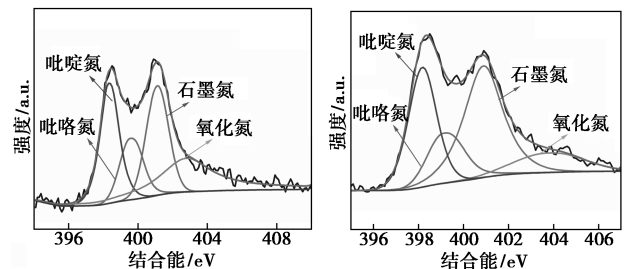
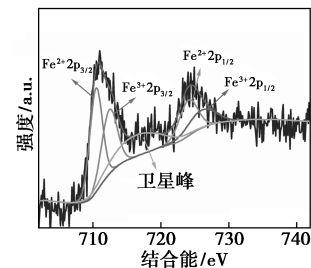
(a) CGFe-N₂ 的 N 1s 谱图(b) CGFe-NH₃ 的 N 1s 谱图(c) CGFe-NH₃ 的 Fe 2p 谱图图 4 CGFe-N₂、CGFe-NH₃ 的 N 1s 谱图及 CGFe-NH₃ 的 Fe 2p 谱图

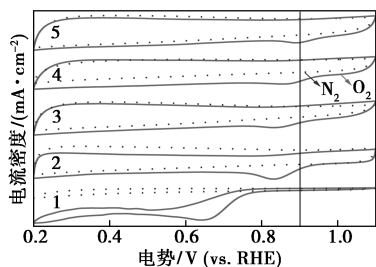
表 2 基于 XPS 的氮质量分数

样品	氮质量分数/%			
	吡啶氮	石墨氮	吡咯氮	氧化氮
CGFe-N ₂	1.22	0.72	1.22	1.17
CGFe-NH ₃	1.59	0.87	2.18	0.63

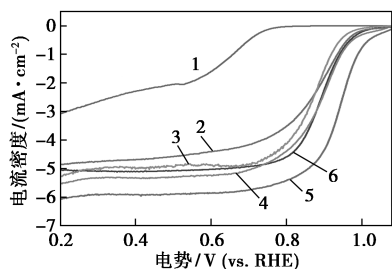
以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式存在, 分别对应于 Fe_2O_3 和 Fe_2N 中铁的价态。而铁元素的混合价态可以提供大量的氧吸附活性中心^[16], 提高 ORR 活性。

2.2 电化学性能分析

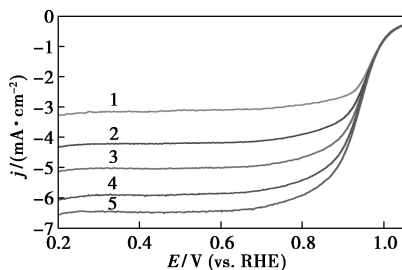
在饱和 O_2 和饱和 N_2 的 0.1 mol/L KOH 电解液中对催化剂进行电化学性能测试, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 在 O_2 饱和条件下, CGN- N_2 、CGFe- N_2 、CGNFe- N_2 和 CGNFe- NH_3 的氧还原峰的位置越来越正, 特别是 CGNFe- NH_3 催化剂在 0.90 V 出现氧还原峰, 该电位超过了绝大多数文献的报道^[17-20]。进一步, 由图 5(b) 中可以看出, CG- N_2 的 ORR 活性非常差。尽管元素分析结果(如表 3 所示)显示, CG- N_2 样品中含有 2.12% 的氮, 但是这些氮在焙烧过程中并没有形成显著的 ORR 活性位点。在将外界的氮或铁分别引入后, 得到的催化剂 CGN- N_2 和 CGFe- N_2 的 ORR 活性显著提升, 他们



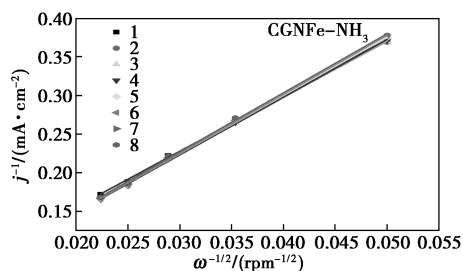
1—CG- N_2 ; 2—CGN- N_2 ; 3—CGFe- N_2 ; 4—CGNFe- N_2 ; 5—CGNFe- NH_3
(a) CV 曲线



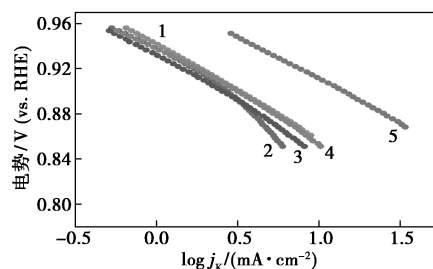
1—CG- N_2 ; 2—CGN- N_2 ; 3—CGFe- N_2 ; 4—CGNFe- N_2 ; 5—CGNFe- NH_3 ; 6—Pt/C
(b) LSV 曲线



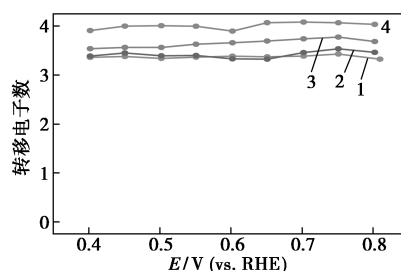
1—400 r/min; 2—800 r/min; 3—1 200 r/min; 4—1 600 r/min; 5—2 000 r/min
(c) LSV 曲线



1—0.75 V; 2—0.70 V; 3—0.65 V; 4—0.60 V; 5—0.55 V; 6—0.50 V; 7—0.45 V; 8—0.40 V
(d) K-L 曲线



1—Pt/C, $b = 83.54$ mV/dec; 2—CGN- N_2 , $b = 99.54$ mV/dec; 3—CGFe- N_2 , $b = 84.34$ mV/dec; 4—CGNFe- N_2 , $b = 81.59$ mV/dec; 5—CGNFe- NH_3 , $b = 75.97$ mV/dec
(e) 塔菲尔斜率



1—CGN- N_2 ; 2—CGFe- N_2 ; 3—CGNFe- N_2 ; 4—CGNFe- NH_3
(f) 转移电子数

图 5 催化剂的电化学性能分析

表 3 元素分析结果

样品	质量分数/%			
	N	C	H	S
CG	3.15	81.20	1.20	0.08
CG- N_2	2.12	80.26	1.10	0.04
CGN- N_2	3.27	81.20	1.20	0.03
CGFe- N_2	2.35	83.25	0.15	0.02
CGNFe- N_2	5.50	73.22	1.49	0.08
CGNFe- NH_3	6.39	72.42	1.24	0.09

的极限电流密度 (j_L) 分别达到 4.68 mA/cm^2 和 4.95 mA/cm^2 , 半波电位 ($E_{1/2}$) 均为 0.87 V。对于 CGFe- N_2 , 咖啡渣中加入铁源, 在焙烧过程中形成

Fe_2O_3 和 Fe_2N , 导致其活性大幅度提升。对于 CGN-N_2 , 氮原子的引入破坏了碳表面的电中性, 并且会形成一定质量分数的吡啶氮和石墨氮, 有利于 O_2 的吸附和催化转化^[21]。铁和氮共引入制备得到的 CGNFe-N_2 的 $E_{1/2}$ 和 j_L 分别为 0.89 V 和 5.33 mA/cm^2 。进一步在 NH_3 氛围下焙烧优化后, CGNFe-NH_3 催化剂的 j_L 为 5.91 mA/cm^2 , 且其 $E_{1/2}$ 高达 0.94 V, 远高于商业 Pt/C 催化剂的 0.89 V, 即表现出非常优异的 ORR 催化活性。由图 5(c) 中可以看出, 催化剂电流密度随着转速的增大而增大。由图 5(d) 中可以看出, CGNFe-NH_3 催化剂的 K-L 曲线中, j^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 之间呈现良好的线性关系, 说明 CGNFe-NH_3 催化剂上的 ORR 反应为一级反应^[22]。由图 5(e) 中可以看出, CGNFe-NH_3 和 Pt/C 的 b 值分别为 78.38 mV/dec 和 83.54 mV/dec , 说明 CGNFe-NH_3 具有更快的 ORR 反应动力学^[18]。由图 5(f) 中可以看出, 在 0.4~0.8 V 之间, CGNFe-NH_3 催化剂的平均转移电子数为 4, 说明氧还原反应是以 4 电子的方式进行, 再一次证明 CGNFe-NH_3 对 ORR 具有显著的促进作用。 CGNFe-NH_3 的优异活性归因于大的比表面积、丰富的孔隙结构, 以及铁、氮形成的高密度的活性位点。

采用计时电流法在 0.1 mol/L KOH 中对样品 CGNFe-NH_3 和 Pt/C 的耐久性进行测试, 结果如图 6(a) 所示, 电压设置为 0.7 V。由图 6(a) 中可以看出, 经过约 30 000 s 后, Pt/C 和 CGNFe-NH_3 样品的

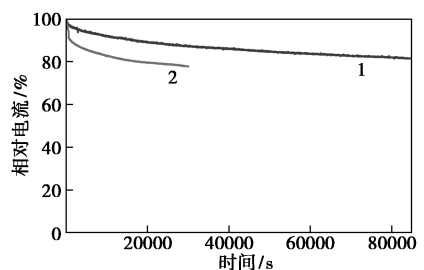
电流分别为初始电流的 78% 和 88% 左右; 而经过约 85 000 s 后, CGNFe-NH_3 催化剂的电流仍能保持初始电流的 82% 左右。说明 CGNFe-NH_3 具有比 Pt/C 催化剂更优异的耐久性。最后, 对催化剂的耐甲醇性能也进行了测试, 结果如图 6(b) 所示。由图 6(b) 中可以看出, 在 300 s 处注入约 15 mL 3 mol/L 甲醇, 经过大约 10 000 s 后, CGNFe-NH_3 催化剂的电流仍能保持初始电流的 90% 左右; 但 Pt/C 催化剂经过约 4 000 s 后, 其电流已经下降到初始电流的 43% 左右, 说明 CGNFe-NH_3 具有较商业催化剂更优异的耐甲醇性能。

3 结论

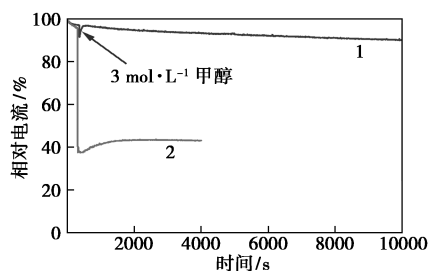
以废弃生物质咖啡渣为原料, 通过将其与含氮和含铁前驱体先简单混合再共热解制备了一系列的 ORR 催化剂。研究表明, 由于热解过程中金属铁能够与咖啡渣中本身含有的氮结合形成 Fe_2N 活性组分, 故最大程度地利用了咖啡渣。电化学测试结果表明, CGNFe-NH_3 催化剂具有优于商业 Pt/C 的电化学性能。这是由于催化剂中具有丰富的孔隙结构和高的氮质量分数 (5.28%), 氮主要以吡啶氮和石墨氮为主, 并且形成了 Fe_2O_3 和 Fe_2N 等金属复合物等的协同作用所致。总之, 咖啡渣是一种制备碳基非贵金属 ORR 催化剂的良好原料, 通过与氮、铁前驱体直接混合热解可制备出具有优异电化学性能和高附加值的催化功能材料, 为这一类生物质废弃物的有效利用开辟了一条新的途径。

参考文献

- [1] Silva M A, Nebar S A, Silva M J D, et al. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14: 457-467.
- [2] Yang Y, Li Y N, Wu R R, et al. Comprehensive utilization and research progress of coffee residue [J]. *Farm Products Processing*, 2019, 472: 83-85.
- [3] Pujol D, Liu C, Gominho J, et al. The chemical composition of exhausted coffee waste [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 423-429.
- [4] Akula S, Sahu A K. Heteroatoms co-doping (N, F) to the porous carbon derived from spent coffee grounds as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(2): 93-101.
- [5] Akula S, Shaik G P, Velayutham P, et al. Heteroatom engineering and co-doping of N and P to porous carbon derived from spent coffee grounds as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline medium [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(2): 690-702.



(a) 耐久性



(b) 耐甲醇

1— CGNFe-NH_3 ; 2—Pt/C

图 6 耐久性 & 耐甲醇测试结果

- [6] Liu Z, Sun F, Gu C, *et al.* Post iron decoration of mesoporous nitrogen-doped carbon spheres for efficient electrochemical oxygen reduction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(22): 1170154–1170159.
- [7] Yang F Y, Lei Y, Xie H M, *et al.* Fe/Fe₃C encapsulated in nitrogen source-mediated active-N-rich defective carbon nanotubes for bifunctional oxygen catalysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(25): 10729–10738.
- [8] Wang M, Yang Y S, Liu X B, *et al.* The role of iron nitrides in the Fe-N-C catalysis system towards the oxygen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(22): 7641–7649.
- [9] Ren S Z, Guo Y N, Ma S B, *et al.* Co₃O₄ nanoparticles assembled on polypyrrole/graphene oxide for electrochemical reduction of oxygen in alkaline media[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1281–1290.
- [10] Cheng G C, Li G L, Liu C D, *et al.* Efficient Synthesis of nitrogen- and sulfur-co-doped ketjenblack with a single-source precursor for enhancing oxygen reduction reaction activity[J]. *Chemistry*, 2017, 23: 3674–3682.
- [11] Li J C, Yang Z Q, Tang D M, *et al.* N-doped carbon nanotubes containing a high concentration of single iron atoms for efficient oxygen reduction[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(1): 461–468.
- [12] Liang J, Zhou R H, Chen X M, *et al.* Fe-N decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6074–6079.
- [13] Wu Y J, Wang Y C, Wang R X, *et al.* Three-dimensional networks of S-doped Fe/N/C with hierarchical porosity for efficient oxygen reduction in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(17): 14602–14613.
- [14] Huang X X, Wang Y Z, Li W, *et al.* Noble metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(12): 1494–1507.
- [15] Li Y W, Zhang W J, Li J, *et al.* Fe-MOF-derived efficient ORR/OER bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zinc-Air batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, in press, DOI: 10.1021/acsami.0c11945.
- [16] Sun M, Dong Y Z, Zhang G, *et al.* α-Fe₂O₃ spherical nanocrystals supported on CNTs as efficient non-noble electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13635–13640.
- [17] Xue N, Liu J, Wang P Y, *et al.* Scalable synthesis of Fe₃N nanoparticles within N-doped carbon frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 460–469.
- [18] Gao J X, Liu S, Zhu P, *et al.* Fe-N₄ engineering of S and N co-doped hierarchical porous carbon-based electrocatalysts for enhanced oxygen reduction in Zn-air batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(42): 14847–14853.
- [19] Li S Y, Lei Z Y, Yu G, *et al.* Recycling the catalyst of atom transfer radical polymerization to prepare a Cu, N codoped mesoporous carbon electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12768–12774.
- [20] Li Z J, Wang X H, Liu J, *et al.* 3D Honeycomb nanostructure comprised of mesoporous N-doped carbon nanosheets encapsulating isolated cobalt and vanadium nitride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3291–3301.
- [21] Zhang X L, Yu D L, Zhang Y Q, *et al.* Nitrogen- and sulfur-doped carbon nanoplatelets via thermal annealing of alkaline lignin with urea as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104183–104192.
- [22] Fu K, Wang Y, Mao L C, *et al.* Strongly coupled Co, N co-doped carbon nanotubes/graphene-like carbon nanosheets as efficient oxygen reduction electrocatalysts for primary Zinc-air battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 94–102. ■

(上接第 150 页)

- [16] Liu Tao, Zhang Liuyang, You Wei, *et al.* Core-shell nitrogen-doped carbon hollow spheres/Co₃O₄ nanosheets as advanced electrode for high-performance supercapacitor [J]. *Small*, 2018, 14(12): 1702407.
- [17] 麦诗欣, 程高, 余林, 等. 碳纸负载钴氧化物的制备及电催化析氧性能研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 87–92.
- [18] 梁世强, 廖列文, 尹国强, 等. 均匀沉淀法合成纳米四氧化三钴工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2006, (7): 21–24.
- [19] Li Shuting, Duan Yanan, Teng Ying, *et al.* MOF-derived tremelliform Co₃O₄/NiO/Mn₂O₃ with excellent capacitive performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478(1): 247–254.
- [20] Yu Duan, Tu Hu, Yang Li, *et al.* Facile fabrication of electroactive microporous Co₃O₄ through microwave plasma etching for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, (771): 156–161.
- [21] 赵清清, 王静, 杨金萍, 等. 溶胶-凝胶自蔓延法制备纳米 Co₃O₄ 的研究[J]. *陶瓷学报*, 2015, (1): 9–13.
- [22] 李和健, 郑丽, 赵天琪, 等. 水热合成 Co₃O₄ 的制备参数调变及其催化分解 N₂O 性能[J]. *燃料化学学报*, 2018, 6: 717–724.
- [23] Cheng Ming, Duan Sibin, Fan Hongsheng, *et al.* Core@shell CoO@Co₃O₄ nanocrystals assembling mesoporous microspheres for high performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, (327): 100–108.
- [24] 朱学文, 廖列文, 崔英德. 均匀沉淀法制备纳米四氧化三钴微粉[J]. *无机盐工业*, 2002, 34(1): 3–4, 20.
- [25] Sun Lin, Xiao Yanming, Liu Lisong, *et al.* Synthesis of C/Co₃O₄ composite mesoporous hollow sphere sandwich graphene films for high-performance supercapacitors [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, (5): 2554–2562. ■