

Co/Co-N-C 高效氧还原催化剂的制备及其用于镁-空气燃料电池的研究

谢敏, 晁自胜*, 王鸣玉, 韩胜华, 胥琦, 李松阳
(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410000)

摘要:采用还原性气氛一步热解 ZIF-67 的方法制备钴和氮共掺杂的蓬松絮状碳纳米管 Co/Co-N-C 催化剂。该催化剂具有高的比表面积和良好的导电性, 利用三电极体系在旋转圆盘上进行测试, 结果表明, 其半波电位为 0.82 V, 起始电位为 0.93 V, 表明其氧还原性能表现突出。在镁-空气燃料电池实际应用体系中进行测试, 负载该催化剂的单电池最大功率密度可达 60 mW/cm², 在长达 20 h 的恒流放电测试中, 放电电压没有明显衰减, 表明其具有良好的放电稳定性和应用前景。

关键词: ZIF-67; 氧还原; 催化剂; 燃料电池

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)02-0193-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.039

Preparation of high-efficient oxygen reduction catalyst by one-step pyrolysis of ZIF-67 and study on its application in Mg-air fuel cells

XIE Min, CHAO Zi-sheng*, WANG Ming-yu, HAN Sheng-hua, XU Qi, LI Song-yang

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410000, China)

Abstract: Co and N co-doped fluffy carbon nanotubes (Co/Co-N-C) catalyst is prepared through one-step pyrolysis of ZIF-67 in a reducing atmosphere. The catalyst has high specific surface area and good conductivity. The half wave potential and initial potential of the catalyst are 0.82 V and 0.93 V, respectively, representing an outstanding performance in catalyzing the reduction of oxygen. When the catalyst is evaluated in the practical application system of Mg-air fuel cell, the highest power density of the single cell loaded with the catalyst can reach 60 mW·cm⁻². During a constant current discharge test for 20 hours, the discharge voltage has no obvious attenuation, indicating its good discharge stability and application prospect.

Key words: ZIF-67; reduction of oxygen; catalyst; fuel cells

燃料电池具有能量密度大、温室气体排放量小、燃料利用率高等优点, 为当今社会能源问题提供了潜在的解决方案^[1-4]。阴极氧还原反应(ORR)是燃料电池技术的核心, 但这一过程需要使用铂及其合金催化剂来提高 ORR 的动力学。然而, 这些材料存在高成本、对燃料交叉的不耐受性以及随着时间的推移活性下降等问题^[5-9]。因此, 开发非贵金属 ORR 催化剂作为铂基材料的低成本替代品, 对促进燃料电池驱动车辆进入大规模市场意义重大, 其中过渡金属和氮共掺杂的碳材料受到广泛关注^[10-12]。

沸石咪唑啉骨架(ZIF)材料具有高氮质量分数和多孔结构^[13-16], 并且 ZIF 材料继承了传统沸石材料的高化学稳定性和热稳定性, 这些独特的特性使

其成为制备非贵金属 ORR 催化剂的理想前驱体。然而, 很少有研究使用含金属的 ZIF 作为纯前驱体来合成 M-N-C 材料^[17]。此外, 这些 M-N-C 材料的活性仍与商用 Pt/C 催化剂有差距, 这是其电子传导性能差、比表面积低的原因。并且由于制备复杂、耗时长、成本高, 大规模制备显得异常困难^[18-21]。

因此, 首先通过简单方法制备了以金属钴离子为金属节点的有机框架材料 ZIF-67 前驱体, 然后通过一步热解的方法制备了 Co/Co-N-C 催化剂。碳纳米管和碳纳米颗粒的组合结构使催化剂拥有较高的比表面积的同时, 拥有各部分之间良好的传导性能。同时, 通过传统的三电极体系和镁-空气燃料电池对催化剂的性能进行了测试。

收稿日期: 2021-03-10; 修回日期: 2021-12-13

作者简介: 谢敏(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向为燃料电池阴极催化剂, 1225028838@qq.com; 晁自胜(1982-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米结构材料合成与绿色催化化学, 通讯联系人, chao_zs@aliyun.com。

1 仪器及试剂

仪器:LE204E/02 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司生产;1200℃小型三温区管式炉,上海合肥科晶材料技术有限公司生产;量筒、烧杯。

试剂:二甲基咪唑、六水合硝酸钴、甲醇、去离子水、10%氢气 90%氮气混合气体。

2 实验方法

2.1 ZIF-67 的制备

通过简单的液相混合法来制备 ZIF-67。具体方法如下:

(1)将 4.876 g 2-甲基咪唑溶于 200 mL 甲醇,形成均一溶液 A。

(2)将 2.912 g 六水合硝酸钴溶于 200 mL 甲醇,形成均一溶液 B。

(3)将 B 溶液快速倒入 A 溶液中,室温下用磁力搅拌机搅拌 24 h,形成均匀混合的溶液。

(4)将搅拌后的溶液进行离心分离。离心条件:4 000 r/min、5 min,离心后放入真空干燥箱中干燥 12 h,收集样品。

2.2 CO/CO-N-C 的制备

将制备的 ZIF-67 粉末盛放在瓷舟中,放于管式炉的石英管内,以 5℃/min 的升温速率升温到 700℃,为探究保温时间对催化剂性能的影响,分别保温 3、5、7 h 处理样品,分别标记为 Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7。

2.3 形貌结构表征

利用 FEI Tecnai F30 高分辨透射电子显微镜和 JSM-7900F 场发射扫描电子显微镜对样品的形貌进行表征。利用 D8AA25 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构,并用 Jade 软件对 XRD 图谱进行分析和比对。利用赛默飞 Escalab Xi+ 光谱仪进行 XPS 测量,并且用 XPSPEAK 软件对样品 Fe2P 和 N 1s 的窄扫描 XPS 谱进行反褶积。利用赛默飞 Dxi 共聚焦拉曼光谱仪进行 Raman 测试,激发波长为 532 nm。利用 Micromeritic ASAP2460 型全自动物理吸附仪测量样品的比表面积,77 K 下测定氮的吸附和解吸。由于测试设备有限,XPS、TEM、Raman 测试采用的是提供样品,经由第三方测试狗科研服务平台协助测试并提供测试原始数据。

2.4 电化学测试

利用典型的三电极体系电化学电池对催化剂的 ORR 性能进行电化学测量。选择 Ag/AgCl 和 Pt 分别作为参比电极和对电极,将催化剂墨水负载在玻碳电极上制备工作电极。催化剂墨水的制备方法:称取 10 mg 的 Fe-N-C-800 粉末或 20% Pt/C 溶于含有 0.5 mL 的去离子水和 0.5 mL 的 0.5% 的 nafion 乙醇溶液的混合溶液中,然后超声处理 1 h,得到 1 mL 的催化剂墨水。用微量移液枪量取 10 μ L 的催化剂墨水滴加在用氧化铝粉末抛过光的玻碳电极上,并用红外灯烘干即可测试。测试条件:0.1 mol/L 的氢氧化钾(KOH)溶液为电解液,用上海辰华 chi760 电化学工作站,以 10 mV/s 的扫描速率采集 CV 曲线,用旋转圆盘电极(RDE)技术以 10 mV/s 的扫描速率记录 ORR 极化曲线。

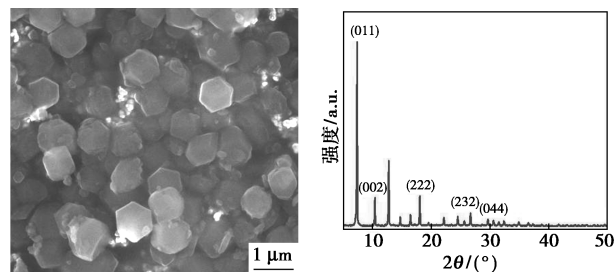
2.5 锌-空气燃料电池测试

单电池测试采用实验室自组装的锌-空气燃料电池装置,以 20% Co/Co-N-C 为催化剂,60% 的乙炔黑和 20% 的聚四氟乙烯混合,滚压负载在泡沫镍上,制备了镁-空气燃料电池空气阴极,以打磨过的镁板为负极,以 6 mol/L KOH 溶液为电解液,组装成燃料电池,电极面积为 3.14 cm²。

3 结果与分析

3.1 ZIF-67 形貌与晶体结构

ZIF-67 的 SEM 图及 XRD 衍射图如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,前驱体的形貌为规则的菱形十二面体结构,颗粒饱满、分布均匀。由图 1(b)中可以看出,所有衍射峰均符合纯 ZIF 结构,未观察到其他相或杂质相对应的衍射峰,表明该方法可以制备出均匀、纯相的 ZIF 纳米晶^[22]。



(a) ZIF-67 的 SEM 图

(b) ZIF-67 的 XRD 图谱

图 1 ZIF-67 的 SEM 图及 XRD 衍射图

3.2 Co/Co-N-C 形貌结构

Co/Co-N-C 的扫描电镜图及元素能谱图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,ZIF-67 经过热解后

原位生成丰富的碳纳米管结构,形成非常蓬松的组织。由图 2(b)中可以看出,催化剂组织中存在许多纳米颗粒物,这些纳米颗粒物均匀地分散在整个组织中。由图 2(c)~图 2(d)中可以看出,纳米颗粒为钴纳米粒子,这些钴纳米粒子被碳壳包裹,碳壳厚度约为 5 nm。由图 2(e)~图 2(h)中可以看出,C 和 N 元素在整个 Co/Co-N-C 催化剂中均匀分布。特别是 Co 信号不仅可以在 Co 颗粒区观察到,而且在 TEM 图中无法观察到 Co 颗粒的碳区观察到 Co 信号。表明 Co/Co-N-C 催化剂中 Co 以金属颗粒和原子分散的 Co-N-C 2 种形式存在。

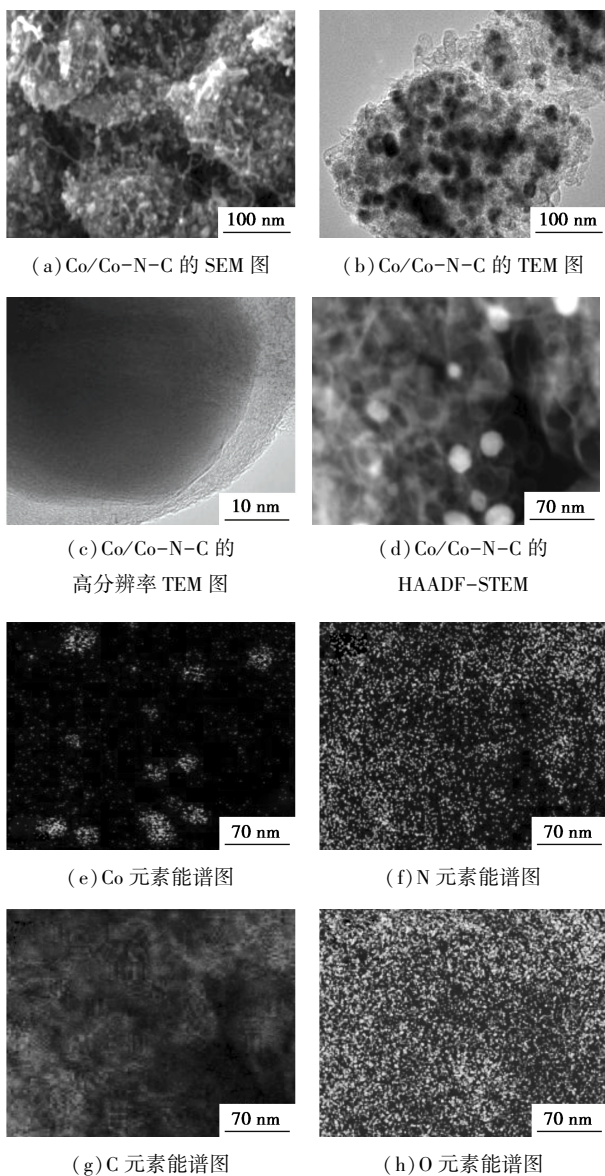


图 2 Co/Co-N-C 的扫描电镜图及元素能谱图

Co/Co-N-C 的 XRD 及 Raman 图谱如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,样品在 24° 附近的宽峰对应于碳的(002)晶面。此外, 44.3° 、 51.5° 和 75.7°

处的尖锐 XRD 峰归属于具有面心立方(fcc)结构的金属 Co 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS#15-0806)^[23]。XRD 分析结果证实了 Co 纳米粒子的存在,这与 TEM 的结果一致。由图 3(b)中可以看出,在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处出现 2 个明显的峰值,分别为 D 带缺陷和 G 带位置。D 带表征样品的无序程度,G 带是由碳环或者长链中的所有 SP^2 原子对的拉伸运动产生,表示石墨化程度, I_D/I_G 值可用于分析材料的缺陷强度^[24]。Co/Co-N-C 样品的 I_D/I_G 值为 1.06,表明催化剂的石墨化程度和缺陷程度在一个较为平衡的状态,使得催化剂在保证有足够的缺陷位点的同时有较好的电子传导能力。

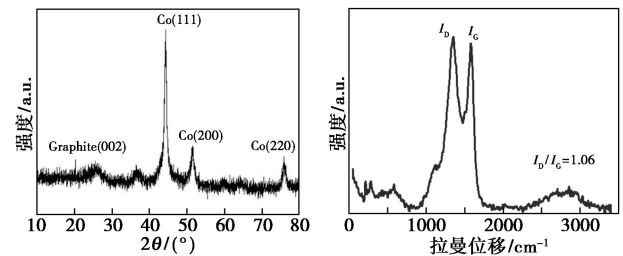
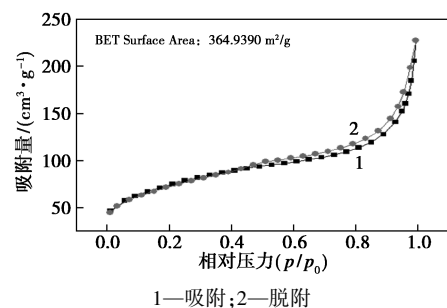


图 3 Co/Co-N-C 的 XRD 及 Raman 图谱

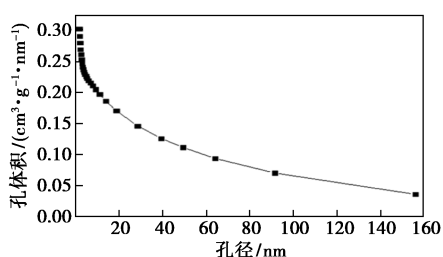
图 3 Co/Co-N-C 的 XRD 及 Raman 图谱

3.3 比表面积和孔径分析

Co/Co-N-C 氮气吸脱附曲线及其孔径分布如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,Co/Co-N-C 的氮气吸脱附曲线为典型的 IV 型曲线,在 p/p_0 为 0.4~1.0 的区间范围内有明显的滞后环,表明该种材料有介孔特性^[23]。从图 4(b)中可以看出,材料的孔径在较大范围内变化,大部分集中在 2~50 nm 范围内,同时存在少量微孔和大孔组织。造成这种分布的原因从 SEM 图片中也可以看出,Co/Co-N-C 的结构是由纳米颗粒团簇和碳纳米管共同构成,结构呈现絮状堆叠。微孔和介孔来自 ZIF-67 本身的多孔组织经过热解后形成的碳纳米团簇,而大孔则来自碳纳米管的长狭缝以及絮状堆叠间隙等空间。根据 BET 公式计算其比表面积为 $364.9390\text{ m}^2/\text{g}$,总



(a) Co/Co-N-C 氮气吸脱附曲线

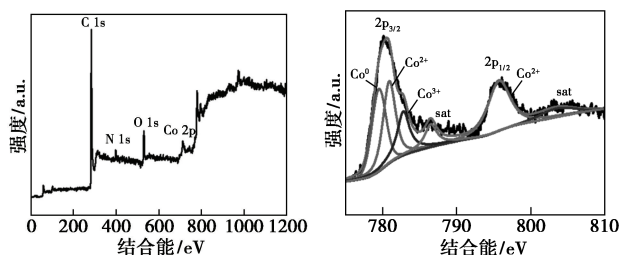


(b) 孔径分布图

图 4 Co/Co-N-C 氮气吸脱附曲线及其孔径分布孔容为 $0.315\ 399\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。结果表明, Co/Co-N-C 催化剂具有较高的比表面积以及介孔特性的材料。这使得催化剂活性位点可以暴露在外面, 与氧气充分接触有利于提高其催化活性。丰富的孔道结构可以促进电极中的氧供应和离子转移, 从而提高催化剂的 ORR 活性^[25]。

3.4 XPS 分析

杂原子的掺杂和局部碳键结构对 Co/Co-N-C 催化剂的整体催化性能至关重要, 因此, 利用 X 射线光电子能谱分析了催化剂的表面掺杂情况, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, C 1s、N 1s、O 1s、Co 2p 峰位分别位于 284.8、399.1、530.7、780.3 eV, 4 种元素原子质量分数分别为 79.66%、6.42%、9.92%、4%。这种高水平的氮掺杂来自 ZIF-67 中氮元素的原位掺杂。从图 5(b) 中可以看出, 高分辨率 N 1s 拟合出 398.3、399.1、400.7 eV 和 401.8 eV 4 个主峰, 分别对应吡啶-N、Co-N_x、吡咯-N、石墨-N^[26], 其中 Co-N_x 的峰位表明有活性位点。



(a) Co/Co-N-C 的 XPS 全谱图

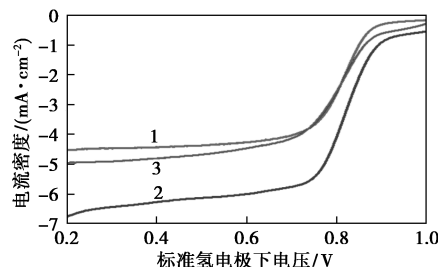
(b) Co 2p 及 N 1s 分峰图

图 5 Co/Co-N-C 的 XPS 全谱图及 Co 2p、N 1s 分峰图

3.5 ORR 性能及影响因素

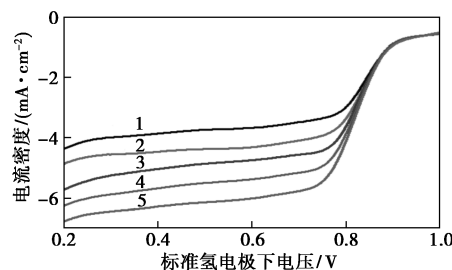
不同热处理时间对应的 Co/Co-N-C 催化剂的 LSV 曲线及 Co/Co-N-C-5 不同转速下的极化曲线 (内嵌图为对应的 K-L 点线图) 如图 6 所示, 3 条 LSV 曲线对应的起始电位和半波电位如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 热解 3、5、7 h 得到的催化剂对

应的半波电位分别为 0.79、0.82、0.80 V, 表明热解时间对催化剂性能影响明显。由图 6(b) 中 K-L 方程拟合可知, 电子转移数为 3.8, 接近高效的四电子转移路径。



1—Co/Co-N-C-3; 2—Co/Co-N-C-5; 3—Co/Co-N-C-7

(a) Co/Co-N-C 催化剂 LSV 曲线



1—400; 2—625; 3—900; 4—1 225; 5—1 600

(b) Co/Co-N-C-5 的极化曲线

图 6 Co/Co-N-C 催化剂 LSV 曲线及 Co/Co-N-C-5 的极化曲线 (内嵌图为对应的 K-L 点线图)

表 1 不同热解时间催化剂性能对比

催化剂名称	起始电位 (E_{onset})/V	半波电位 ($E_{1/2}$)/V
Co/Co-N-C-3	0.89	0.79
Co/Co-N-C-5	0.93	0.83
Co/Co-N-C-7	0.90	0.80

为进一步探究热解时间影响催化剂性能的机理, 采用扫描电子显微镜对 Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7 进行微观形貌分析, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, Co/Co-N-C-3 样品的形貌呈现团簇状, 表面有初步的非常短的管状结构, 基本看不到长条碳纳米管的结构, 这是由于碳纳米管生长时间不够, 来不及形成细长的结构。而 Co/Co-N-C-5 则呈现出非常丰富的碳纳米管簇拥结构, 蓬松地堆叠在一起, 这种结构一方面有利于增大催化剂的比表面积, 使得活性位点得以暴露在外面; 另一方面丰富的碳纳米管结构有利于氧还原过程中电子的传导。而 Co/Co-N-C-7 样品有类似 Co/Co-N-C-5 样品结构, 但是样品形貌呈现出坍塌

塌状。这是由于热解时间过长导致碳纳米管生长过渡,导致破裂或者重新结合。

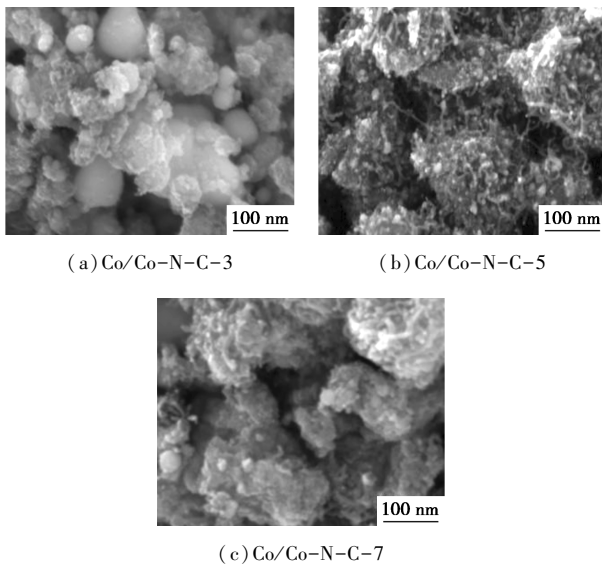
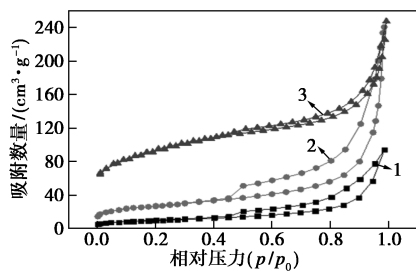


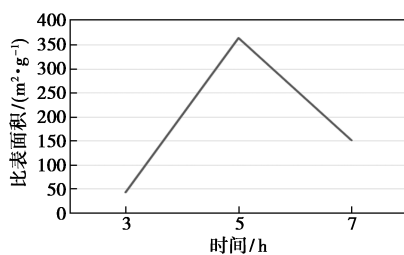
图 7 Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7 的 SEM 图

Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7 氮气吸脱附等温线及比表面积如图 8 所示。由图 8 (a) 中可以看出,曲线在中压和高压区 (p/p_0 为 0.4~1.0) 都存在明显的滞后环,说明该方法制备的催化剂以介孔为主。由图 8 (b) 中可以看出,Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7 的比表面积随着热解时间呈现先上升后下降的趋势,比表



1—Co/Co-N-C-3; 2—Co/Co-N-C-7; 3—Co/Co-N-C-5

(a) 氮气吸脱附等温线



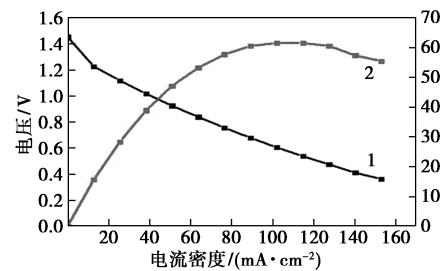
(b) 比表面积对比图

图 8 Co/Co-N-C-3、Co/Co-N-C-5、Co/Co-N-C-7 氮气吸脱附等温线、比表面积对比

面积分别为 43.515、364.899、151.771 m^2/g ,这与电子扫描显微镜观测到的形貌特征结果一致。Co/Co-N-C-5 丰富的碳纳米管交联而成的蓬松的空间立体结构是造成其比表面积较大的原因,大的比表面积有利于氧还原性能的提升,这是 Co/Co-N-C-5 样品的催化性能优于其他 2 个样品的原因。

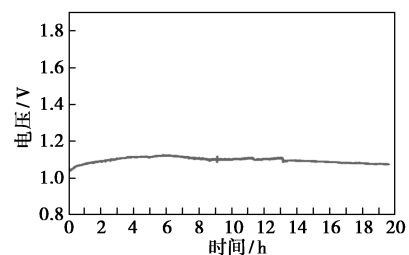
3.6 锌-空气燃料电池测试

鉴于 Co/Co-N-C-5 催化剂在三电极体系测试条件下表现的良好 ORR 性能以及稳定性,为了评估其在实际燃料电池体系中的性能,以 Co/Co-N-C-5 为阴极催化剂组装空气电极,测试其在镁-空气燃料电池中的性能,结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,镁-空气燃料电池的最大功率密度为 60 mW/cm^2 左右。从图 9(b)中可以看出,在长达 20 h 的恒流放电测试中,燃料电池可以保持一个比较稳定的放电电压。表明 Co/Co-N-C-5 催化剂在实际燃料电池运用系统中也表现出较好的活性和稳定性,具有良好的运用潜力。



1—电流电压曲线; 2—功率曲线

(a) 功率密度曲线



(b) 恒流放电曲线

图 9 Co/Co-N-C-5 功率密度曲线及恒流放电曲线

4 结论

采用简单的方法一步合成了钴和氮共掺杂的蓬松的碳纳米管 Co/Co-N-C 催化剂。半波电位为 0.82 V,起始电位为 0.93 V,表明其氧还原性能表现突出,这得益于该催化剂的高比表面积和良好的导电性。在镁-空气燃料电池实际应用体系中,负

载该催化剂的单电池最大功率密度可达 60 mW/cm^2 , 在长达 20 h 的恒流放电测试中, 放电电压没有明显衰减, 放电稳定。结果表明, 该催化剂具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Jourdani M, Mounir H, Marjani A E. Latest trends and challenges in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 2017, 10(1): 96–105.
- [2] Eren E O, Özkan N, Devrim Y. Development of non-noble Co-N-C electrocatalyst for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58): 33957–33967.
- [3] 邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望 [J]. *中国科学院院刊*, 2019, 34(4): 469–477.
- [4] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355(6321): 1095–1203.
- [5] 李静, 冯欣, 魏子栋. 铂基燃料电池氧还原反应催化剂研究进展 [J]. *电化学*, 2018, 24(6): 589–601.
- [6] Xia W, Mahmood A, Liang Z, *et al.* Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(8): 2650–2676.
- [7] Nie Y, Li L, Wei Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2168–2201.
- [8] 谢敏, 晁自胜. 燃料电池 Fe/N/C 氧还原催化剂近十年研究进展 [J]. *材料科学*, 2020, 10(9): 766–785.
- [9] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, *et al.* Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters [J]. *Science*, 2007, 315(5809): 220–222.
- [10] Wang W, Jia Q, Mukerjee S, *et al.* Recent insights into the oxygen-reduction electrocatalysis of Fe/N/C materials [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(11): 10126–10141.
- [11] Takele Menisa Leta, Cheng Ping, Long Chang, *et al.* Insight into atomically dispersed porous M-N-C single-site catalysts for electrochemical CO_2 reduction [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(31): 16617–16626.
- [12] 袁会芳, 王晨旭, 彭邦华, 等. Co-MOF 衍生 Co-N-C 催化剂的制备及其氧还原性能研究 [J]. *功能材料*, 2021, 52(2): 2166–2172.
- [13] Huang Y, Tang K, Yuan F, *et al.* N-doped porous carbon nanofibers fabricated by bacterial cellulose-directed templating growth of MOF crystals for efficient oxygen reduction reaction and sodium-ion storage [J]. *Carbon*, 2020, 168: 12–21.
- [14] Ye Y, Cai F, Yan C, *et al.* Two-step pyrolysis of ZIF-8 functionalized with ammonium ferric citrate for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1174–1180.
- [15] Pendashteh A, Vilela S M F, Krivtsov I, *et al.* Bimetal zeolitic imidazolate framework (ZIF-9) derived nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 299–308.
- [16] Zhu Y, Zhang Z, Lei Z, *et al.* Defect-enriched hollow porous Co-N-doped carbon for oxygen reduction reaction and Zn-Air batteries [J]. *Carbon*, 2020, 167: 188–195.
- [17] Liang J, Zheng Y, Chen J, *et al.* Facile oxygen reduction on a three-dimensionally ordered macroporous graphitic C_3N_4 /carbon composite electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(16): 3892–3896.
- [18] Li J C, Hou P X, Shi C, *et al.* Hierarchically porous Fe-N-doped carbon nanotubes as efficient electrocatalyst for oxygen reduction [J]. *Carbon*, 2016, 109: 632–639.
- [19] Li Z, Li G, Jiang L, *et al.* Ionic liquids as precursors for efficient mesoporous iron-nitrogen-doped oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(5): 1494–1498.
- [20] 钟国玉, 王红娟, 余皓, 彭峰. 氧还原碳基非贵金属电催化剂研究进展 [J]. *化学学报*, 2017, 75(10): 943–966.
- [21] Tylus U, Jia Q, Strickland K, *et al.* Elucidating oxygen reduction active sites in pyrolyzed metal-nitrogen coordinated non-precious-metal electrocatalyst systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(17): 8999–9008.
- [22] Zhao Zehao, Zhou Xuejiao, Kou Kaichang, *et al.* PVP-assisted transformation of ZIF-67 into cobalt layered double hydroxide/carbon fiber as electromagnetic wave absorber [J]. 2021, 173: 80–90.
- [23] Ai K, Li Z, Cui X. Scalable preparation of sized-controlled Co-NC electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 368: 46–56.
- [24] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9–10): 1051–1069.
- [25] Kwak D H, Han S B, Lee Y W, *et al.* Fe/N/S-doped mesoporous carbon nanostructures as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 889–898.
- [26] Li W, Ding W, Nie Y, *et al.* Transformation of metal-organic frameworks into huge-diameter carbon nanotubes with high performance in proton exchange membrane fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22290–22296. ■