

铁氮改性纳米金刚石的制备及其 电化学性能研究

徐子涵, 王娟*

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏南京 210094)

摘要:利用爆轰纳米金刚石(ND)导热性极强的特点,将尺寸较小的反应物前驱体分布在 ND 表面后产生需要的金属盐再进行氮掺杂,成功制备出高效氧还原反应催化剂 Fe-NND 并应用于锌-空电池。结果表明,其 ORR 反应过程电子转移数为 3.91,起始电位为 0.903 6 V,电流密度高达 5.225 mA/cm²,且经过 6 000 圈 CV 循环其半波电位仅下降 26 mV。在锌-空电池上的峰值功率密度为 91.81 mW/cm²,比容量高达 847 mA·h/g。

关键词:爆轰纳米金刚石;电催化剂;氧还原反应;铁氮掺杂;锌-空电池

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0157-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.028

Preparation of iron-nitrogen modified nano-diamond and study on its electrochemical properties

XU Zi-han, WANG Juan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Detonated nano diamond (ND) is a nano carbon material with stable physical and chemical properties formed by sp³ hybridization of carbon atoms. Taking advantage of the extremely strong thermal conductivity of ND, the reactant precursor with a smaller size is distributed on the surface of ND to produce the required metal salt, which is then doped to obtain Fe-NND, an oxygen reduction reaction catalyst, which is applied in zinc-air batteries. Experimental characterization test shows that the electron transfer number in the oxygen reduction reaction process is 3.91, the onset potential is 0.903 6 V, the current density is as high as 5.225 mA·cm⁻², and the half-wave potential drops only 26 mV after 6 000 CV cycles. In the zinc-air battery, its peak power density is 91.81 mW·cm⁻², and the specific capacity is as high as 847 mAh·g⁻¹.

Key words: detonation of nano diamond; electrocatalyst; oxygen reduction reaction; nitrogen-iron doping; zinc-air battery

在众多储能装置中,理论能量密度达到 1 218 Wh/kg 的锌-空电池因锌成本相对低廉、环境友好且无毒而受到人们的广泛关注^[1]。但是锌-空电池在实际使用中也面临着许多难题,如以铂碳(Pt/C)为代表的性能突出的铂族贵金属催化剂价格高昂且稳定性相对较差^[2-4],不具备大面积生产应用的条件。

为了解决上述问题,人们把目光更多的投入在非贵金属或无金属催化剂中。纳米金刚石中碳原子间的共价键是由 sp³ 杂化形成的,因此具备一般 sp² 键杂化结构的碳材料所不具有高硬度、高强度、热稳定性和化学稳定性^[5]。所用纳米金刚石为爆轰法合成,其晶粒尺寸较为均匀。采用 ND 为载体、离子

液体为杂原子源,用微波消解仪将 ND 表面生成的 Fe(OH)₃ 纳米颗粒进一步反应生成 Fe₂O₃,并在后续的掺 N 煅烧处理下使 N 原子进入 ND 的表面石墨晶格中,在 ND 表面形成 Fe-N/C 结构的催化剂,同时催化剂内部仍然为高度稳定的金刚石结构。该材料的 ORR 反应过程近于理想四电子途径,半波电位与铂碳相近且电流密度超越铂碳,表现出良好的稳定性、催化活性与商用潜力。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

纳米金刚石由南京理工大学安全工程系爆轰制备;尿素、氯化铁,均为分析纯,国药集团化学试剂有

收稿日期:2022-02-15;修回日期:2022-11-01

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(30920041108)

作者简介:徐子涵(1996-),男,硕士研究生,研究方向为电催化剂,18951610885@163.com;王娟(1971-),女,博士,教授,研究方向为电催化,通讯联系人,wangjuan304@njust.edu.cn。

限公司生产; 锌片, 纯度大于 99.9%, 长沙斯普林生产; 疏水碳布, W1S1010 型, 苏州晟尔诺科技有限公司生产; Nafion 溶液(质量分数为 5%)、Pt/C(质量分数为 20%), 上海森河电气有限公司生产; 氧气、氮气, 纯度大于 99.9%; 氢氧化钾、硝酸, 均为分析纯。

1.2 仪器

微波消解仪, WX-6000 型, 上海屹尧生产; X-射线粉末衍射仪, D2 PHASER 型, 德国布鲁克 AXS 公司生产; 拉曼光谱仪, Aramis 型, HORIBA Jobin Yvon 生产; 比表面积测定仪, ASAP 2460 型, 美国麦克公司生产; 电化学工作站, CHI760E 型, 上海辰华仪器有限公司生产; 旋转圆(环)盘电极系统, AFM-SRCE 型, 美国 Pine 公司生产; 透射电子显微镜, HT7800 型, 日立高新技术公司生产; 锌-空气电池测试装置, GR2 型, 长沙斯普林生产。

2 实验方法

2.1 实验参数

2.1.1 电化学性能测试

以石墨棒为对电极, Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)为参比电极, 而工作电极为经抛光处理后负载催化剂粉末的玻碳电极($d=5\text{ mm}$)。

2.1.2 线性扫描伏安测试

在对材料的 ORR 性能进行测试时, 测试电压范围为 0.2 ~ 1.2 V, 扫描速率为 0.01 V/s, 转速为 1 600 r/min。

2.1.3 旋转环盘电极测试

在 1 600 r/min 的转速下, 采用线性扫描伏安法以 0.005 V/s 扫速进行测试。

2.1.4 微波消解仪参数设置

压力为固定值 $2.02 \times 10^6\text{ Pa}$, 设置 2 挡目标温度, 第 1 挡为 120℃, 保持 1 min; 第 2 挡为 140℃, 保持 5 min。反应结束后, 待冷却至 60℃ 以内, 取出反应釜进行产物收集。

2.1.5 工作电极的制备

称取 8 mg 催化剂粉末分散在 1 000 μL 分散液中, 分散液由超纯水、无水乙醇和 Nafion 膜溶液按体积比 8:1:1 组成催化剂溶液。超声使催化剂分散均匀。用移液枪移取 10 μL 催化剂分散液滴在玻碳电极上, 室温干燥。催化剂负载量为 0.4 mg/cm^2 。

2.1.6 锌-空电池的制备

利用长沙斯普林新能源锌-空气电池测试装置制备与测试锌-空气电池。锌片(厚 0.5 mm)裁剪成 $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的长方形, 其中催化剂有效反应面积

为 1 cm^2 , 电解液为 6.0 mol/L KOH 溶液, 使得电解液循环 0.5 h 以充分润湿三相反应界面并活化电池, 接入氧气管进行通氧。

2.1.7 锌-空气电池测试

采用 LSV 测试获得电池的充电和放电极化曲线, 计算可得其最大功率密度。

2.2 材料的制备

称量 0.10 g 硝酸处理后的爆轰纳米金刚石置于烧杯中, 加入 0.50 g 氯化铁与 2 g 尿素及 30 mL 去离子水后超声 60 min 获得均匀混合溶液。放入微波消解仪中反应, 取出反应后产物抽滤后在 60℃ 真空干燥箱中烘干, 烘干后的产物标记为 Fe-ND, 将 Fe-ND 与 0.30 g 三聚氰胺混合, 加入 10 mL 乙醇超声分散 10 min, 然后 60℃ 真空干燥, 将得到的干燥产物置于管式炉中, 通入氮气, 加热至 900℃ 保温 4 h, 升温速率为 10℃/min, 最终得到的铁氮改性纳米金刚石标记为 Fe-NND。

Fe-NND 的制备原理: 水分子在微波的作用下剧烈运动, 纳米金刚石表面被均匀且迅速加热, 在反应罐内, 过量的尿素经微波加热后分解形成 NH_3 , 使反应罐内压力增加, 更多的 NH_3 溶于液体中, 进一步增加溶液中 NH_3 含量, 氨气溶于水形成 NH_4^+ 离子, 使溶液中 OH^- 离子的浓度升高, OH^- 与 Fe^{3+} 结合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。在随后热处理过程中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转变成 Fe_2O_3 。ND 表面在石墨化过程中, 与三聚氰胺中的 N 原子结合形成 NND。与此同时, 部分 Fe_2O_3 被 C 还原为 Fe 单质, 一部分进一步反应产生 Fe_3C ; 一部分 Fe 被石墨化碳层包覆, 与其表面掺杂碳的 N 原子结合形成 Fe-N/C 结构。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的形貌结构表征

3.1.1 Raman 光谱分析

拉曼测试能够有效确定碳材料的缺陷度。Fe-NND 的拉曼光谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, D 峰代表是石墨化碳的无序度和缺陷, G 峰则源

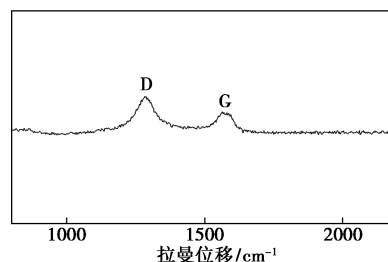
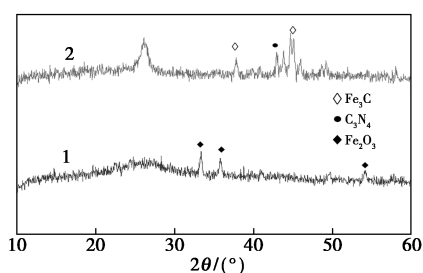


图 1 Fe-NND 的拉曼光谱图

于 sp^2 杂化原子的振动^[6-7]。Fe-NND 在 1319 cm^{-1} 附近(D 峰)与 1587 cm^{-1} 附近(G 峰)有突出的峰, D 峰与 G 峰无重叠,经多峰拟合面积计算,得到 Fe-NND 所对应的 I_D/I_G 为 1.24,说明 Fe-NND 石墨化程度较高,具有较好的导电性。

3.1.2 X 射线衍射分析

Fe-NND 催化剂与 Fe-ND 的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Fe-ND 在 33.15° 、 35.61° 、 54.08° 附近的衍射峰对应的 Fe_2O_3 (PDF No. 33-0664) 的不同晶面,峰形较尖锐,说明该材料中 Fe_2O_3 质量分数较高或结晶度高, Fe_2O_3 特征峰说明添加的氯化铁与碱反应生成氢氧化铁,氢氧化铁被微波消解仪加热分解为 Fe_2O_3 沉积在纳米金刚石表面。Fe-NND 在 2θ 为 37.8° 、 44.1° 附近的衍射峰为 Fe_3C (PDF No. 65-2411) 的特征峰, 42.8° 附近的衍射峰归属于 C_3N_4 结构 (PDF No. 50-1250); 2θ 为 26° 附近产生了对应石墨化碳(002)晶面的衍射峰 (PDF No. 41-1487),表明经过焙烧材料中形成了较高程度的石墨化结构。Fe-NND 在 2θ 为 42.8° 出现 C_3N_4 结构 (PDF No. 50-1250) 峰,说明 N 原子被有效地掺杂进入了碳结构中; 2θ 为 37.8° 、 44.1° 附近出现的特征峰说明催化剂中金属以 Fe_3C 相存。Fe-NND 中 Fe_2O_3 的特征峰与 Fe 单质的特征峰不明显,说明在管式炉加热过程中, Fe_2O_3 被 C 还原成 Fe 单质并在高温下部分 Fe 进一步反应生成 Fe_3C ,同时也存在部分 Fe 单质被碳包裹难以观测到的情况。



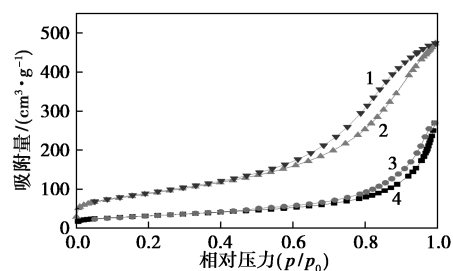
1—Fe-ND; 2—Fe-NND

图 2 Fe-NND 与 Fe-ND 的 XRD 图谱

3.1.3 氮气等温吸脱附测试

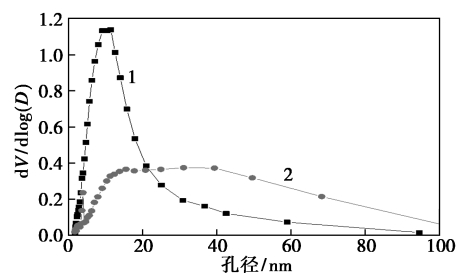
Fe-NND 催化剂和 ND 的 N_2 吸-脱附曲线与孔径分布如图 3 所示。通过计算得到 ND 的比表面积和孔体积分别为 $318.21\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$,孔径主要分布在 10 nm 左右;Fe-NND 的比表面积和孔体积分别为 $124.23\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$,孔径在 $10\sim 40\text{ nm}$ 有广泛分布。从图 3(a)中可以看出,二者在 N_2 等温线的中高相对压段表现出明显的滞后

环,典型的 IV 型等温线表明了材料中介孔的存在,介孔结构不仅可以加速传质,还可以提高可接触表面积^[8-12]。二者在等温线的低相对压力下具有较大斜率,表明 ND 与 Fe-NND 中存在一定的微孔结构。从图 3(b)中可以看出,Fe-NND 存在一定的微孔结构,其集中分布了介孔结构且在 $10\sim 40\text{ nm}$ 范围内其介孔比例较为稳定,有利于催化反应的传质过程^[13-15]。



1—ND 脱附; 2—ND 吸附; 3—Fe-NND 脱附; 4—Fe-NND 吸附

(a) N_2 吸-脱附曲线



1—ND; 2—Fe-NND

(b) 孔径分布

图 3 Fe-NND 催化剂和 ND 的 N_2 吸-脱附曲线及孔径分布

3.1.4 TEM 和 HRTEM 分析

Fe-NND 的 TEM 和 HRTEM 图如图 4 所示。从图 4(a)与图 4(b)中可以看出,大部分 ND 已经呈石墨碳絮,这得益于 Fe 元素的催化作用。观察到大量分散的深色黑点,推断为碳基体表面嵌入的含铁相关的纳米颗粒。从图 4(c)中可以看出,Fe/C 结构纳米颗粒中能够清晰地观察到纳米颗粒的晶格线,经过测量分析,纳米颗粒深色部分为内核,晶格间距为 0.203 nm ,对应 Fe 的 (110) 晶面,外壳外层被碳层所覆盖,碳层间距为 0.339 nm ,对应石墨化碳(002)晶面;表明部分铁被碳所还原,呈现结构内核为铁,外层为石墨化碳包裹的核壳结构,碳结构的包覆有助于降低金属颗粒对强碱或强酸电解液的敏感性^[16-19]。从图 4(d)中可以看出,ND/C 结构纳米颗粒中可以看到大量晶格条纹,对应金刚石的 (111) 晶面与对应 FeC_3 (020) $D=0.21\text{ nm}$ 的纳米颗粒的聚集,清晰的晶格条纹表明,含铁物质是高度结晶的,其中掺杂着碳层晶格,分布较为均匀,呈现

Fe/NND/C 的结构。

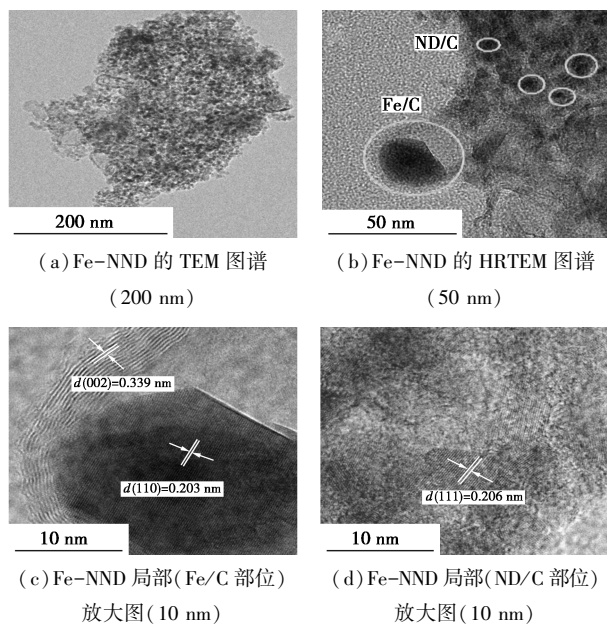
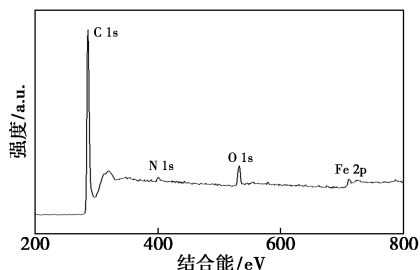


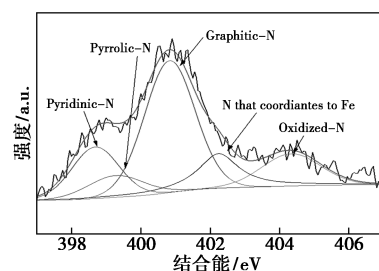
图 4 Fe-NND 的 TEM 和 HRTEM 图

3.1.5 X 射线光电子能谱分析

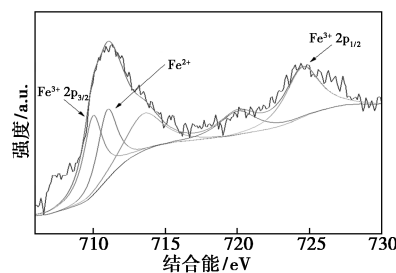
利用 XPS 光谱对 Fe-NND 表面元素组成和表面化学形态进行分析,结果如图 5 所示。从图 5(a) 可知,材料表面含有 C、O、Fe、N 元素,每种元素占比分别为 C 1s (91.21%)、O 1s (3.79%)、N 1s (3.72%)、Fe 2p (1.28%),表明 N 与 Fe 已经掺杂到了碳材料表面。从图 5(b) 中可以看出,N 1s 峰可以拟合为位于 398.8 eV 的吡啶型氮、400.8 eV 的石墨型氮、399.6 eV 的吡咯型氮、402.3 eV 的铁氮结合键和 404.2 的氧化型氮。位于 402.3 eV 的铁氮结合键表明样品中的 Fe 原子与部分掺杂 N 原子结合形成了 Fe-N/C 结构^[7],而相关研究表明,M-N_x 是电催化反应的重要活性位点之一^[8]。吡啶氮是位于石墨碳边缘的 N,边缘位置作为活性组分比本体位置更容易接近反应物和电解质,对催化非常有利^[9]。从图 5(c) 中可以看出,Fe sp 的分峰拟合的结果主要在 2 种类型的 Fe 峰位,分别是位于 710.0 eV 的信号峰归属于 Fe(III) 的 2p_{3/2} 和 711.8 eV 的 Fe(II) 的 2p_{3/2} 型特征峰^[10,20],与 XRD 分析结果



(a) Fe-NND 的 XPS 谱图



(b) N 1s



(c) Fe 2p

图 5 Fe-NND 的 XPS 分析图

中样品存在 FeC₃ 的结果相吻合,说明样品中存在以 FeC₃ 为代表的三价铁。

3.2 催化剂的电化学性能

初始材料爆轰 ND、Fe-NND 与市售的 20% Pt/C 在充分活化后的 LSV 极化曲线如图 6(a) 所示。其中 ND 与 Fe-NND 的起始电位分别为 0.614 7 V 与 0.903 6 V,半波电位与极限电流密度(J_L)分别为 0.551 5 (ND)、0.764 8 V (Fe-NND) 与 0.612 3、5.225 mA/cm²。因此,经过铁氮元素的掺杂,材料的 ORR 活性大幅度提升,尤其是在极限电流密度上,提升超过了 8.5 倍。相较于市售的商用 20% Pt/C ($E_{1/2}$ = 0.810 V, J_L = 4.93 mA/cm²), Fe-NND 半波电位接近,极限电流密度更优。

为了评价催化剂在碱性电解液中的 ORR 动力学过程,对材料进行了旋转环盘电极测试,结果如图 6(b) 所示。计算得 Fe-NND 的电子转移数为 3.9~4.0, H₂O₂ 产率为 1%~5%,表明 Fe-NND 在碱性溶液中催化过程是理想的近四电子转移机理。Fe-NND 优异的 ORR 催化活性主要归因于:Fe-NND 催化剂在 10~40 nm 范围内稳定的介孔结构有利于催化反应的传质过程;富氮碳基质中吡啶氮和石墨化氮、丰富的碳缺陷和较高的石墨化程度进一步提升了材料的催化活性^[21-22]。

为了测试 Fe-NND 的稳定性,在 0.1 mol/L KOH 溶液中对其进行 CV 循环 6 000 圈,循环前后的 LSV 曲线如图 6(c) 所示。由图 6(c) 中可以看出,其半波电位下降了 26 mV,表现了较好的稳定性。

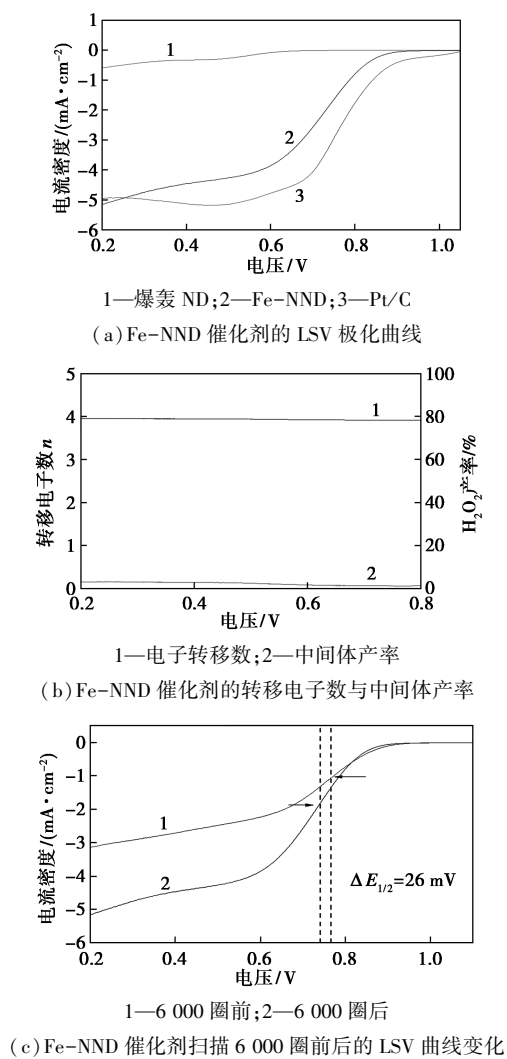


图 6 Fe-NND 的电化学性能分析

3.3 锌-空气电池性能测试

Fe-NND 基与 Pt/C 基锌-空气电池性能测试结果如图 7 所示。从图 7(a)与图 7(b)中可以看出,在稳定的电池状态下,Pt/C 在 1.01 V 时达到峰值功率密度 106.45 mW/cm²,Fe-NND 基锌-空气电池峰值功率密度为 91.81 mW/cm²。Fe-NND 基锌-空气电池峰值功率密度与 Pt/C 基锌-空电池相接近,但其峰值电流密度更高。从图 7(c)中可以看出,二者放电极化曲线在电流密度较低时电压下降的较快,而随着电流密度的增加,电压的下降趋于平缓。

为了获取电池的放电量信息,分别对 Fe-NND 基锌-空电池与 Pt/C 基锌-空电池进行恒流放电性能测试,采用 20 mA/cm² 的电流密度,在室温(约 26℃)环境下通氧进行测试,得到的能量密度曲线如图 7(d)所示。从图 7(d)中可以看出,随着环境稳定性测试时间的增加,锌-空气电池的放电平台基本呈现逐渐下降的趋势。从放电比容量来看,

Fe-NND 基锌-空气电池有着 847 mA·h/g 的比容量,Pt/C 基锌-空气电池有着 630 mA·h/g 的比容量,Fe-NND 基锌-空气电池比容量高于 Pt/C 基锌-空气电池,即单位质量的 Fe-NND 基锌-空气电池所能放出的电量高于 Pt/C 基锌-空气电池。

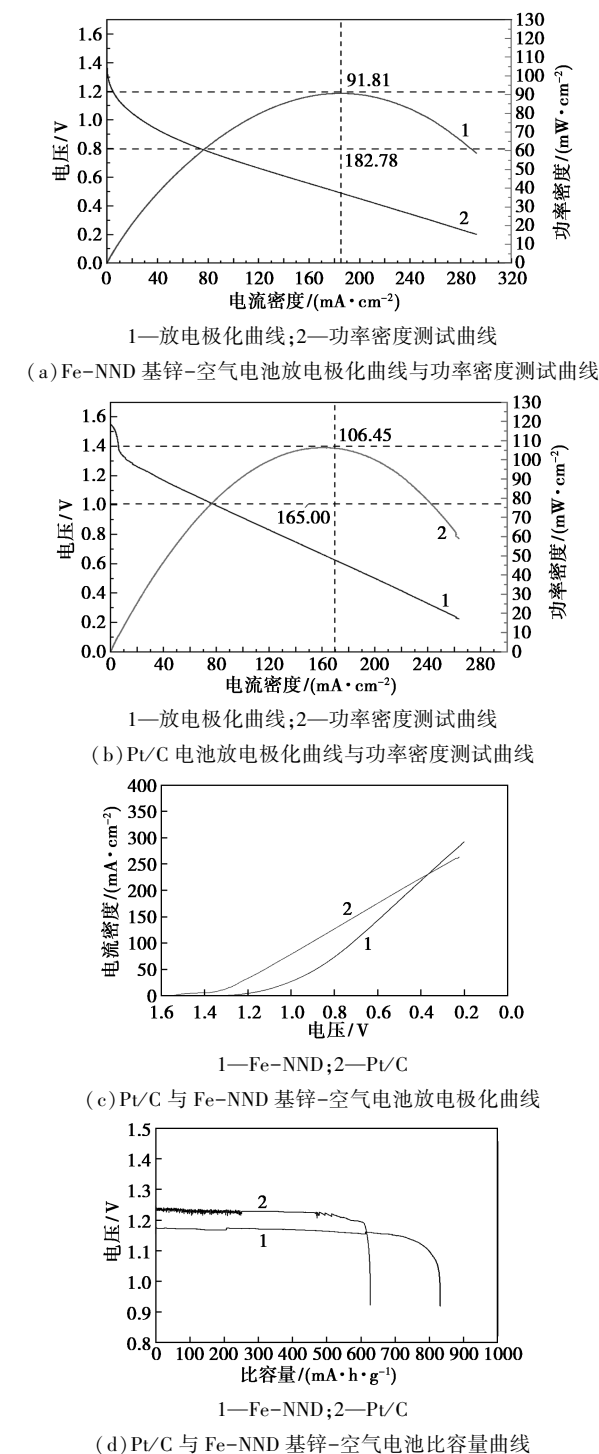


图 7 Fe-NND 基与 Pt/C 基锌-空气电池性能图

4 结论

利用微波消解仪并通过控制反应温度与压力的

方式,将尺寸较小的反应物前驱体分布在 ND 表面后,反应产生需要的金属盐再进行掺杂,成功地将 Fe、N 杂原子掺杂在 ND 表面,形成了以纳米金刚石为核心及 Fe/C、N/C、Fe-N/C 等结构为壳的核壳结构,其 10~40 nm 范围内稳定的介孔结构有效提高了催化剂的性能。无毒无害且环境友好的 Fe-NND 催化剂性能近似商用铂碳催化剂,且在电流密度、催化剂的稳定性与电池比容量等方面有所超越。

纳米金刚石材料有着极强的导热性,微波反应可迅速由内及外地达到设计温度,利用该方法可以进一步设计开拓更多的反应掺杂更丰富的杂原子,弥补材料的缺陷,进一步改善催化剂的性能。

参考文献

- [1] Pan J, Xu Y Y, Yang H, *et al.* Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries [J]. *Advanced Science*, 2018, 5 (4): 1700691.
- [2] Fu J, Liang R, Liu G, *et al.* Recent progress in electrically rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (31): 1805230.
- [3] Zhao C X, Liu J N, Li B Q, *et al.* Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (36): 2003619.
- [4] Zhou T, Zhang N, Wu C, *et al.* Surface/interface nanoengineering for rechargeable znair batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 (4): 1132-1153.
- [5] Hu C, Dai L. Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (7): 1804672.
- [6] Cao L, Zhou X, Li Z, Su K, *et al.* Nitrogen and fluorine hybridization state tuning in hierarchical honeycomb-like carbon nanofibers for optimized electrocatalytic ORR in alkaline and acidic electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 376-383.
- [7] Huang D, Luo Y, Li S, *et al.* Hybrid of Fe@Fe₃O₄ core-shell nanoparticle and iron-nitrogen-doped carbon material as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 933-939.
- [8] He X, Tian Y, Huang Z, *et al.* Engineering the electronic states of Ni₃FeN via zinc ion regulation for promoting oxygen electrocatalysis in rechargeable zn-air natteries [J]. *Journal of Materials Chemistry* A, 2021, 9 (4): 2301-2307.
- [9] Fu X, Li N, Ren B, *et al.* Tailoring FeN₄ sites with edge enrichment for boosted oxygen reduction performance in proton exchange, membrane fuel cell [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9 (11): 1803737.
- [10] Peng H, Mo Z, Liao S, *et al.* High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1765.
- [11] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, *et al.* Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124 (46): 6021-6028.
- [12] 刘晓旭. 掺杂碳基过渡金属复合电催化剂的合成与性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
- [13] 宋艳鹏. 纳米金刚石/石墨烯复合材料的制备及电极应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [14] 翟朝峰. 金刚石/石墨复合纳米薄膜制备及电化学传感研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [15] Tao L, Huang B L, Jin F D, *et al.* Atomic PdAu interlayer sandwiched into Pd/Pt core/shell nanowires achieves suprastable oxygen reduction catalysis [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (9): 11570-11578.
- [16] Tzeng Y, Yeh S, Fang W C, *et al.* Nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond and multi-layer-graphene-like hybrid carbon films [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (1): 1193-1197.
- [17] Xue Y, Wang Y, Pan Z. Metal-organic frameworks derived cobalt encapsulated in porous nitrogen-doped carbon nanostructure towards highly efficient and durable oxygen reduction reaction electrocatalysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227747.
- [18] Bo X, Li M, Han C, *et al.* Noble metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction based on iron and nitrogen-doped porous graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (3): 1058-1067.
- [19] Cui X, Li Y, Bachmann S, *et al.* Synthesis and characterization of iron-nitrogen-doped graphene/core-shell catalysts: Efficient oxidative dehydrogenation of N-heterocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (33): 10652-10658.
- [20] Fu S, Zhu C, Li H, *et al.* One-step synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their catalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (24): 12718-12722.
- [21] 周银, 侯朝霞, 王少洪, 等. 石墨烯的制备方法及其发展应用概述 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35 (3): 86-90.
- [22] 王曙光. 金刚石/石墨复合纳米片的外延生长与电化学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018. ■
- [23] Science & Technology, 2000, 34 (7): 1265-1268.
- [22] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode; Mechanism exploration from both experimental and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123034.
- [23] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Non-precious Co₃O₄-TiO₂/Ti cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 391-402.
- [24] Zhang W, Tang G, Yan J W, *et al.* The decolorization of methyl orange by persulfate activated with natural vanadium-titanium magnetite [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 144886. ■

(上接第 156 页)

- [18] Chen W S, Jhou Y C, Huang C P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 166-172.
- [19] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [20] Rao D D, Dong H Y, Lian L S, *et al.* New mechanistic insights into the transformation of reactive oxidizing species in an ultraviolet/sulfite system under aerobic conditions; Modeling and the impact of Mn(II) [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1 (8): 1785-1795.
- [21] Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol [J]. *Environmental*